

难熔金属及其化合物与 C/C 复合材料相互作用研究

王俊山^{1,2,3} 李仲平³ 许正辉³ 张中伟³ 刘 朗¹

(1 中国科学院山西煤炭化学研究所炭材料重点实验室,太原 030001)

(2 中国科学院研究生院,北京 100039)

(3 航天材料及工艺研究所先进功能复合材料技术国防科技重点实验室,北京 100076)

文 摘 利用织物混编难熔金属丝和浸渍含难熔金属化合物酚醛树脂两种方法,并结合常用的沥青浸渍炭化工艺制备了含 WC、TaC、ZrC、HfC 的 C/C 复合材料,分析了难熔金属组分在工艺过程中的变化及其与 C/C 复合材料的相互作用。结果表明:混编的难熔金属丝既可以与基体碳也可以与碳纤维发生化学反应,导致部分碳纤维被侵蚀受损;另外,由于线膨胀系数差异大,造成难熔金属丝以及周围部分碳纤维或整束碳纤维的断裂。颗粒状难熔金属化合物不会造成整束碳纤维断裂,颗粒表层基体碳的取向程度明显高于周围树脂碳。

关键词 C/C 复合材料,难熔金属碳化物,微观结构

Interaction of Refractory Metals Compounds With Carbon/Carbon Composites

Wang Junshan^{1,2,3} Li Zhongping³ Xu Zhenghui³ Zhang Zhongwei³ Liu Lang¹

(1 Key Laboratory of Carbon Materials, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001)

(2 Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

(3 National Key Laboratory of Advanced Functional Composite Materials Technology, Aerospace Research Institute of Materials and Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract WC, TaC, ZrC and HfC are introduced into carbon/carbon composites by co-woven of carbon fibers with refractory metal filaments, or impregnating of refractory metal oxides doped phenolic resin, and further densification is finished by commonly used pitch impregnation/carbonization processes. Interaction between carbon and metal compounds is analyzed in detail. The results show that the metal filaments react with both the carbon fibers and matrix carbon and result in partially detriment to carbon fibers. Breaking of both carbon fiber bundles and metal filaments occurs due to thermal mismatch of these two kinds of components during repetitious procedures of temperature changes. Breaking of carbon fibers has never been observed in the case of particle doping with metal oxides. Instead of that, a thick layer of high ordered carbon is formed on the surface of the particles abnormally from phenolic resin, which is regarded as non-graphitized carbon precursor.

Key words Carbon/Carbon composites, Refractory metal carbides, Microstructure

1 引言

C/C 复合材料拥有耐高温、耐烧蚀、耐粒子侵蚀

和高温强度高等优异性能,已成为固体火箭发动机喉衬、再入飞行器头部的首选耐热材料^[1],越来越

收稿日期:2005-10-23

作者简介:王俊山,1965年出生,博士研究生,主要从事 C/C 复合材料及工艺的研究工作

受到人们的关注。

为了满足新型航天器高性能的要求,其关键防热部件所用的 C/C 复合材料的性能需进一步提高,除较高的力学、热物理性能之外,必须具有更优异的耐高速、高压粒子冲刷和外形规整变化的特点。为此 C/C 复合材料研究工作者进行了很多尝试,如进一步控制气相沉积炭的结构及含量、在特定的烧蚀部位增加更耐烧蚀的梯度过渡材料等。在材料中加入难熔金属碳化物是提高 C/C 复合材料烧蚀和抗粒子冲刷性能以及控制烧蚀外形的一种有效方法^[2-5]。为了获得含有难熔金属碳化物的 C/C 复合材料,本文利用金属丝-碳纤维混编、浸渍含有难熔化合物的浸渍剂等方法在 C/C 复合材料中引入一定量的难熔金属或其化合物,研究在 C/C 复合材料工艺过程中难熔金属或其化合物与碳纤维或基体碳的相互作用。

2 实验

2.1 难熔金属丝与基体碳反应样品的制备

将长度 5~20 mm、直径 0.1~2 mm 的难熔金属 W 丝、Ta 丝分别与 500 处理过的沥青生焦粉混合,置于石墨坩埚内,以 400 /h 速率升到预定温度保持 1 h。

2.2 含难熔金属化合物的 C/C 复合材料的制备

采用三向结构碳纤维编织立体织物,用不同方法分别制备了含难熔金属碳化物的 C/C 复合材料。W 和 Ta 易于获得较细直径的金属丝,采用混合编织的方法将直径为 0.05~0.1 mm 的难熔金属丝直接引入到碳纤维立体织物中,然后用传统的沥青高压浸渍/炭化的方法获得含 WC 和 TaC 的 C/C 复合材料;对于难于获得细金属丝的 Zr、Hf 难熔金属,采用价格相对低廉的 ZrO_2 、 HfO_2 颗粒混于酚醛树脂中,利用树脂浸渍/固化/炭化的方法引入到试样中,后期采用沥青高压浸渍/炭化增密处理,制得含 ZrC、HfC 的 C/C 复合材料。

2.3 微观结构观察与分析

分别采用金相显微镜、扫描电镜、透射电镜对含难熔金属化合物的 C/C 复合材料微观结构进行观察和分析。

3 结果与讨论

3.1 难熔金属丝与 C/C 复合材料相互作用

3.1.1 难熔金属丝与基体碳的化学反应

宇航材料工艺 2006年 第2期

如图 1 所示 700 以上 Ta 丝与基体碳发生化学反应,形成疏松的层状结构,不同温度下产物的形貌没有明显差异。

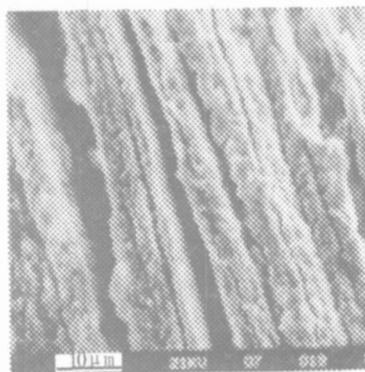


图 1 Ta 丝与基体碳反应产物形貌

Fig 1 Surface morphology of reaction product of Ta filament and carbon matrix

W 丝与基体碳反应产物一般都会形成由小晶粒组成的厚度约 1~2 μm 的薄壳。不同温度下产物的形貌差异较为明显。1400 以下薄壳层晶粒与内部明显不同,内部晶粒沿纤维轴向取向,表层微晶大都为颗粒状或片状(图 2 和图 3)。1500 W 丝横截面呈现多层结构:外层为颗粒状结构,内层为沿纤维轴向取向的金属结构,中间层晶粒较大(图 4)。随着保温时间的延长,内层逐渐缩小,直至消失。进一步升温,外层小晶粒长大且与内层晶粒结合较紧密(图 5)。在一定条件下,外层小晶粒可以长成长度约 4~8 μm 、沿纤维径向排列的针状晶粒(图 6)。当反应温度低于 1000 时,W 丝仍有较好的韧性,在电镜观察中发现明显的缩径现象,表明其主要成分仍为金属 W。

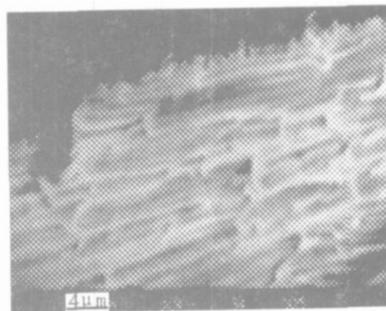


图 2 850 反应后 W 丝纵切面形貌

Fig 2 Fracture of W filament after reaction at 850

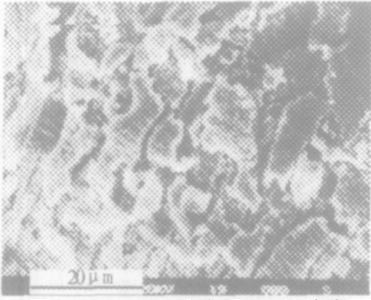


图 3 1 150 反应后 W 丝外表面形貌

Fig 3 Surface of W filament after reaction at 1 150

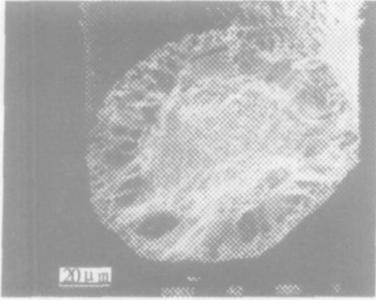


图 4 1 500 反应后 W 丝断口形貌

Fig 4 Fracture of W filament after reaction at 1 500

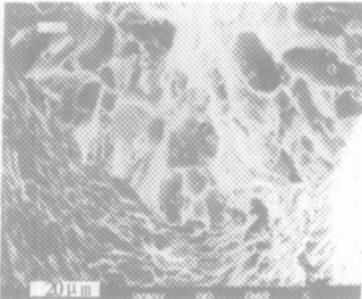


图 5 2 000 反应后 W 丝断口形貌

Fig 5 Fracture of W filament after reaction at 2 000

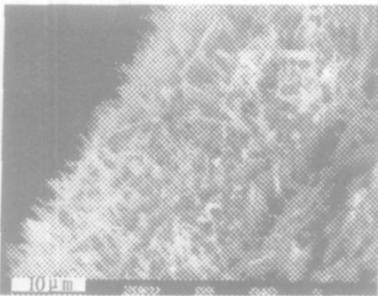


图 6 750 反应后 W 丝外表面形貌

Fig 6 Surface of W filament after reaction at 750

3.1.2 难熔金属丝与碳纤维的物理和化学作用

将分别混编有 W 丝和 Ta 丝的碳纤维立体织物

通过沥青浸渍、高温炭化和石墨化处理,制得含难熔金属化合物的 C/C 复合材料。对不同工艺阶段材料的微观结构观察发现,难熔金属丝在高温下不仅与基体碳发生化学反应,生成 WC 和 TaC,而且与碳纤维反应,导致部分碳纤维断裂或消耗,从而降低或失去其增强作用,如图 7 和图 8 所示。

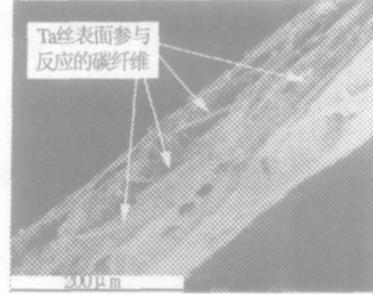


图 7 Ta 丝与碳纤维发生化学反应

Fig 7 Reaction between Ta filament and carbon fiber

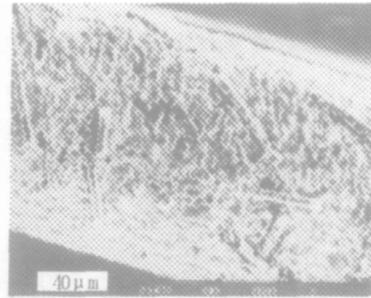


图 8 W 丝与碳纤维发生化学反应

Fig 8 Reaction between W filament and carbon fiber

金相显微镜观察结果表明,难熔金属丝以混编的形式加入,可以造成整束碳纤维束发生断裂(图 9)。

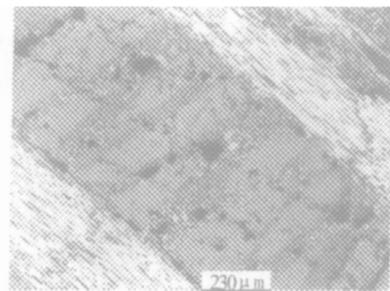


图 9 混编难熔金属丝的纤维束发生整束断裂

Fig 9 Broken carbon fiber bundles within C/C composites generated from thermal mismatch of carbon fiber and refractory metal filament

用分辨率更高的扫描电镜对材料拉伸断口观察发现,难熔金属丝的加入,还可以造成金属化合物丝附近的部分碳纤维断裂,断裂的碳纤维在后期的致密化工序中断口表面附着有一层基体碳,如图 10 所示。同时发现,部分难熔金属化合物丝也发生断裂,表面有一层基体碳,如图 11 所示。

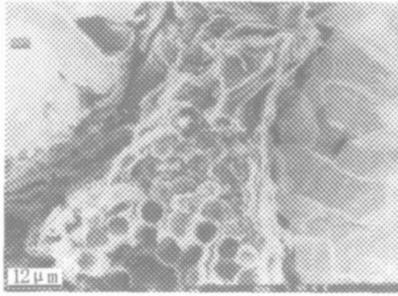


图 10 难熔金属化合物丝附近部分碳纤维断裂
Fig 10 Partially broken carbon fibers nearby refractory metal filament

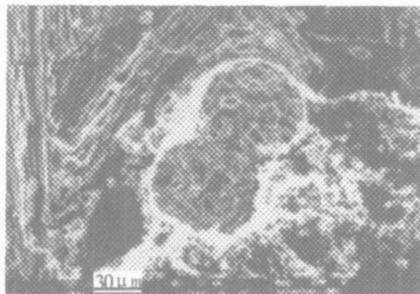
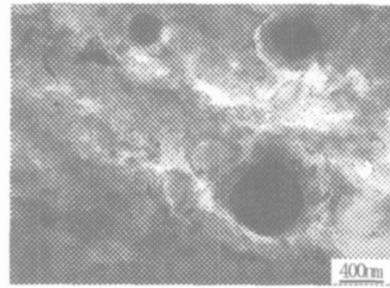


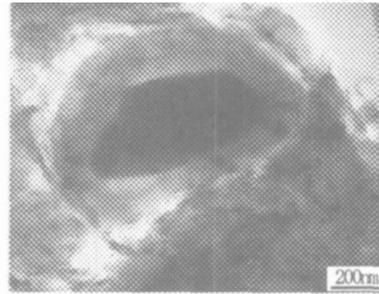
图 11 部分难熔金属化合物丝发生断裂
Fig 11 Broken refractory metal filament

3.2 难熔金属氧化物与 C/C 复合材料的反应

对前期混有 HfO_2 、 ZrO_2 颗粒的酚醛树脂浸渍/固化/炭化,后期高压浸渍/炭化沥青方法获得的含难熔金属碳化物的 C/C 复合材料进行微观结构观察发现,难熔金属碳化物颗粒在材料内部分布并不均匀,纤维束间含量较多,纤维束内分布相对较少。透射电镜观察发现,难熔金属碳化物颗粒大部分近似为球状,直径约 $0.2 \sim 1 \mu\text{m}$,表面包覆一层沿颗粒表面取向的树脂碳,厚度约 $50 \sim 150 \text{ nm}$,如图 12(a) 所示;观察中也发现部分颗粒为不规则形状,如图 12(b) 所示。



(a) 近似球颗粒



(b) 不规则形状颗粒

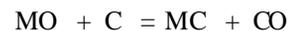
图 12 难熔金属化合物在基体中微观形貌

Fig 12 Texture of refractory metal compounds in matrix carbon

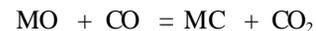
3.3 讨论

3.3.1 难熔金属碳化物的形成

制备难熔金属碳化物的方法很多,工业化制备各种难熔金属碳化物常用的方法及条件见表 1^[6~10],主要用固体碳还原金属或其氧化物粉末。大多数金属能在其熔点温度以下与碳粉发生化学反应。在 $1200 \sim 2300 \text{ }^\circ\text{C}$ 内可以获得所有的难熔金属碳化物。 WC 、 TiC 、 MoC 、 NbC 、 TaC 等在工业上都是用这种方法生产的,其反应式为:



在有 CO 或 CO_2 存在下, CO 会参与碳化反应,即:



试样经历的石墨化温度为 $2400 \sim 2800 \text{ }^\circ\text{C}$,引入的难熔金属或其氧化物最终均可以形成难熔金属碳化物。通过适当的工艺控制,可以获得表层为碳化物、内部为金属结构的过渡结构,或表层为不同晶粒结构的难熔金属碳化物丝。

在难熔金属碳化物的形成过程中,基体碳和碳

纤维均可以与难熔金属或其氧化物发生化学反应。由于难熔金属碳化物属于脆性材料,与碳纤维相比,无论以细丝还是颗粒形式存在,对 C/C 复合材料力学性能的提高作用都很小,因此要获得力学性能较高的含难熔金属碳化物的 C/C 复合材料,必须尽可能避免碳纤维与难熔金属或其化合物直接发生化学反应。

表 1 制备各种碳化物的炉料组成与碳化温度

Tab 1 Temperature and composition of raw materials in preparing refractory metal carbides

碳化物	炉料组成	碳化温度 /
WC	W + 炭黑; WO ₃ + 炭黑	1400 ~ 1600
	W + 炭黑 + 碳化物	1200 ~ 1400
TiC	TO ₂ + 炭黑; Ti (或 TiH ₂) + 炭黑	1700 ~ 2250
	TO ₂ + 炭黑 + 衍生氯代碳化物	
TaC	Ta ₂ O ₅ + 炭黑; Ta + 炭黑	1300 ~ 2100
NbC	Nb ₂ O ₅ + 炭黑; Nb + 炭黑	1300 ~ 2100
CrC ₂	Cr ₂ O ₃ + 炭黑; Cr + 炭黑	1400 ~ 1800
Mo ₂ C	MoO ₃ + 炭黑; Mo + 炭黑	1200 ~ 1500
	Mo + 炭黑 + 碳化物	1100 ~ 1300
HfC	HfO ₂ + 炭黑; Hf + 炭黑	1900 ~ 2300
VC	V ₂ O ₅ + 炭黑; V + 炭黑	1600 ~ 1800
ZrC	ZrO ₂ + 炭黑; Zr(TiH ₂) + 炭黑	1700 ~ 2300
	ZrO ₂ + 炭黑 + 衍生氯代碳化物	

3.3.2 难熔金属或其化合物与 C/C 复合材料的物理相容性

表 2、表 3 分别列出了常见难熔金属及其碳化物与本文相同工艺制得不含难熔金属化合物的 C/C 复合材料的线膨胀系数,对比可以看出,难熔金属及其碳化物比 C/C 复合材料线膨胀系数大很多,存在数量级的差别。

难熔金属丝与碳纤维混编在一起,致密化过程中难熔金属丝与碳纤维被基体碳结合成一个整体,共同组成增强相。难熔金属丝线膨胀系数大,在碳化、石墨化升温过程中(2 000 ~ 2 800 °C),将受到碳纤维束的压应力,而碳纤维受到难熔金属丝的拉应力。在降温过程中,不同组分受力情况与升温过程相反。由于难熔金属丝或其碳化物与 C/C 复合材料线膨胀系数差异较大,容易造成金属丝附近部分或整束碳纤维在升温或保温过程中断裂,难熔金属(或其碳化物)丝在降温过程中发生断裂。因此若选用难熔金属丝作为原材料制备含难熔金属碳化物

的 C/C 复合材料,必须解决两种材料线膨胀系数不匹配的问题。

选用颗粒状难熔金属化合物作为原材料制备含难熔金属碳化物的 C/C 复合材料,由于线膨胀系数不匹配问题只存在于材料局部,未形成贯穿的连续相,两种成分的线膨胀系数不匹配矛盾相对较为缓和。以混有 ZrO₂、HfO₂ 颗粒的酚醛树脂作为浸渍剂获得的含难熔金属 ZrC、HfC 的 C/C 复合材料中未发现碳纤维束断裂现象,但是该种制备方法难以实现控制难熔金属碳化物含量及其均匀分布的目的。

表 2 常见难熔金属及其碳化物线膨胀系数^[11]

Tab 2 Expansion coefficients of refractory metals and their carbides

温度 / K	线膨胀系数 / 10 ⁻⁶ K ⁻¹						
	W	WC	Ta	TaC	Zr	Nb	Hf
293	4.5	3.7	4.5	5.6		5.9	6.0
400	4.5	4.0	6.3	5.8	5.7		6.3
600	4.7	4.5	6.6	6.2	6.7		
800	5.0	4.8	6.9	6.5	8.2		
1000	5.2	5.1	7.3	6.8	9.9		
1200	5.3	5.3	7.4	7.1			
1400	5.4	5.4	7.7	7.4	9.8 ()		
1600	5.6	5.5	8.0	7.8			
1800	5.8	5.6	8.6	8.1			
2000	6.1	5.7	9.4	8.4			
2200	6.6		10.7	8.8			
2400	7.1		12.3	9.2			

表 3 C/C 复合材料平均线膨胀系数

Tab 3 Expansion coefficients of C/C composites

温度 /	平均线膨胀系数 / 10 ⁻⁶ K ⁻¹	
	xy 向	z 向
200	-0.33	-0.36
400	-0.16	-0.16
600	0.07	0.07
800	0.26	0.21
1000	0.46	0.40
1200	0.66	0.52
1400	0.87	0.80
1600	1.09	1.08

4 结论

(1)通过在织物中混编难熔金属丝或浸渍含难熔金属氧化物的酚醛树脂,后期通过沥青高压浸渍/炭化工艺,可以得到含有难熔金属碳化物的 C/C 复合材料。

(2)在制备过程中,难熔金属丝不仅可以与基体碳反应,而且可以与碳纤维直接发生化学反应,使部分碳纤维失去增强作用。

(3)由于难熔金属组分与 C/C 复合材料线膨胀系数差异,造成金属丝附近部分碳纤维或整束碳纤维以及难熔金属碳化物丝的断裂。

(4)通过浸渍混有难熔金属氧化物颗粒的酚醛树脂获得的 C/C 复合材料可以避免纤维束的断裂,但是难熔金属组分均匀分散不易实现。

(5)颗粒状难熔金属碳化物表面存在一层取向度较高的基体碳,与周围树脂碳形貌差异明显。

参考文献

- 1 李贺军. C/C 复合材料. 新型炭材料, 2001; 16(2): 79 ~ 80
- 2 崔红, 苏君明, 李瑞珍. 添加难熔金属碳化物提高 C/C 复合材料抗烧蚀性能的研究. 西北工业大学学报, 2000; 18

(4): 669 ~ 673

3 Tavema A R. Erosion resistant nosetip construction US Patent 4515847, 1985

4 苏君明. 高效高冲质比 C/C 喷管的应用与发展. 新型炭材料, 1996; 11(4): 18 ~ 23

5 郭正, 赵稼祥. C/C 复合材料的研究与发展. 宇航材料工艺, 1995; 25(5): 1 ~ 7

6 王国栋. 硬质合金生产原理. 北京: 冶金工业出版社, 1988: 73 ~ 90

7 拉柯夫斯基 B C, 安捷尔斯 H P. 硬质合金生产原理. 第一版. 北京: 冶金工业出版社, 1958: 33 ~ 46

8 国外硬质合金编写组编. 国外硬质合金. 第一版. 北京: 冶金工业出版社, 1976: 138 ~ 151

9 株洲硬质合金厂著. 硬质合金的生产. 北京: 冶金工业出版社, 1974: 78 ~ 80

10 株洲硬质合金厂著. 硬质合金的生产. 北京: 冶金工业出版社, 1974: 105 ~ 113

11 马庆芳, 方荣生, 项立成, 郭舜. 实用热物理性质手册. 北京: 中国农业机械出版社, 1986: 75 ~ 85

(编辑 李洪泉)

(上接第 6 页)

46 Lozano-Castello D, Cazorla-Amoros D, Linares-Solano A. Can highly activated carbons be prepared with a homogeneous micropore size distribution Fuel Processing Technology, 2002; 77 ~ 78: 325 ~ 330

47 Hu Z, Srinivasan MP, Ni Y. Preparation of mesoporous high-surface-area activated carbon Advanced Materials, 2000; 12(1): 62 ~ 65

48 Tseng, Hui-Hsin, Wey, Ming-Yen et al Catalytic removal of SO₂, NO and HCl from incineration flue gas over activated carbon-supported metal oxides Carbon, 2003; 41(5): 1 079 ~ 1 085

49 武涛, 郑永平, 黄正宏等. 柔性石墨双极板透气性的研究. 材料科学与工程学报, 2005; 23(2): 196 ~ 199

50 何振坤, 刘杰, 王绍堂. 碳纤维生物膜的形成机制. 碳纤维表面特性对微生物活性与增殖的影响. 新型炭材

料, 2003; 18(1): 43 ~ 47

51 侯向辉, 陈强, 喻春红等. 碳/碳复合材料的生物相容性及生物应用. 功能材料, 2000; (5): 460 ~ 463

52 李同起, 王成扬. 炭质中间相形成机理研究. 新型炭材料, 2005; 20(3): 278 ~ 285

53 Li T Q, Wang C Y, Liu X J. Application of SEM to detect the structure of mesocarbon microbeads Journal of Materials Science, 2005; 40(8): 2 055 ~ 2 057

54 Sunaga M, Ohba T, Suzuki T et al Nanostructure characterization of carbon materials with superwide pressure range adsorption technique with the aid of grand canonical monte carlo simulation Journal of Physical Chemistry B, 2004; 108(30): 10 651 ~ 10 657

(编辑 任涛)