

精细分散含锆碳基复合材料及其烧蚀表面形貌

王俊山^{1,2,3} 许正辉³ 史景利¹ 李仲平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 以一种含分散的纳米氧化锆的沥青作为黏结剂或浸渍剂,通过热压和浸渍工艺制备出含锆石墨和碳/碳复合材料。采用扫描电镜对样品中锆的分散状况进行了表征。结果表明:锆元素是以 1 μm 左右的颗粒均匀分散在含锆石墨和碳/碳复合材料中。含锆石墨和碳/碳复合材料在氧-乙炔烧蚀试验中,由于锆的存在使不同种类碳之间的烧蚀趋于一致,材料表面烧蚀更加均匀。

关键词 碳/碳复合材料,微观结构,锆,烧蚀

Carbon Composites With Nano-Zirconium Compounds and Their Surface Analysis After Ablation

Wang Junshan^{1,2,3} Xu Zhenghui³ Shi Jingli¹ Li Zhongping³ Liu Lang¹

(1 Key Laboratory of Carbon Materials, Shanxi 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, Aerospace Research Institute of Materials and Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract In order to improve the distribution uniformity of zirconium in carbon based composites, a precursor of pitch containing nano-zirconium is applied as an impregnant. Graphite and C/C composites with nano-zirconium compounds are produced by using a precursor as a major raw material. It is shown by a SEM observation that particles of zirconium compounds with a diameter of about 1 μm evenly disperse in the composites. Ablation tests of the composites are carried out under an oxyacetylene flame. The results show that ablation rates of different kinds of materials tend to be identical.

Key words Carbon/Carbon composites, Microstructures, Zirconium, Ablation

1 前言

碳/碳复合材料由于具有优异的高温性能、耐腐蚀、耐烧蚀、耐磨损、密度低、尺寸稳定性好等独特的性质,在航空、航天和民用领域得到广泛应用,如再入飞行器鼻锥、固体火箭发动机喉衬和扩散段、飞机和赛车的刹车盘、高温发热体、高温坩埚和模具及人工关节等。为了进一步提高材料耐氧化烧蚀等性能,研究者通过不同手段向碳基体中引入硼、硅、钛和锆、钨等元素。传统的制备方法是通过粉末掺杂制备复合材料,这种方法的缺点是:粉末的颗粒度过大,达到原料均匀混合十分困难,而且过大的颗粒也不利于

掺杂组元作用的发挥。针对上述问题,近年来国内外进行了改进掺杂方式的研究^[1-2],其中采用元素有机方法制备的含硼中间相沥青表现出十分显著的效果,在硼质量分数仅有 1%左右时,得到的碳基复合材料力学性能大幅度提高,远超出粉末掺杂方法制备的复合材料。同时,含硅沥青的制备也有新的报道^[3]。为了改善含锆石墨(碳基复合)材料中锆元素的分布状态,中国科学院山西煤炭化学研究所合成制备了锆元素以纳米形态精细分散的含锆沥青^[4]。本文以这种含锆沥青为浸渍剂或黏结剂制备了含锆石墨材料和含锆碳/碳复合材料,并对它们的分散状态和烧蚀

收稿日期:2006-05-17

基金项目:先进功能复合材料技术国防科技重点实验室基金资助(51469010104HT7301)

作者简介:王俊山,1965年出生,博士研究生,主要从事碳基复合材料及其工艺的研究工作

宇航材料工艺 2007年 第1期

— 23 —

性能进行了研究。

2 实验

2.1 原料

以锆 5% (质量分数) 的含锆沥青作为黏结剂和浸渍剂, 含锆沥青的制备方法见文献 [4]。沥青软化点 106, 挥发分 19.5% (900, 7 min), 残碳率为 55%。

焦粉采用煅烧石油焦, 粒度 100 目; 碳纤维三向编织体, 密度为 $0.85 \text{ cm}^3/\text{g}$

2.2 材料制备

(1) 含锆石墨材料

含锆石墨材料采用一次性热压工艺制备: 以煅烧石油焦作为填料, 含锆沥青作为黏结剂, 经过机械粉碎、高速混合机混合后在石墨模具中进行升温热压。压力为 30 MPa, 升温速率 $(300 \pm 10) / \text{h}$, 最高温度 2400, 保持 30 min。

(2) 含锆碳-碳复合材料

含锆碳-碳复合材料用浸渍增密工艺制备, 以碳纤维三向编织体为增强体, 含锆沥青作为浸渍剂, 采用先低压后高压, 反复浸渍、碳化和石墨化处理工艺。石墨化处理温度 2500~2700。

2.3 材料表征

(1) 用电镜观察复合材料断面结构和烧蚀后的材料表面形貌。

(2) 采用氧-乙炔火焰对复合材料表面进行烧蚀试验, 试验装置和试验条件见文献 [5], 装置参照 GJB323A—96 设计制造。

3 结果和讨论

3.1 含锆石墨材料微观形态的表征

在用粉末掺杂制备含锆石墨材料过程中, 一般采用含锆化合物粉末与黏结剂和填料通过机械方法混合, 然后在模具中成型, 经过碳化、石墨化阶段制备出目标材料 [6]。用于制备含锆石墨的掺杂物有 Zr 、 ZrO_2 和 ZrC , 与其他碳质原料相比, 这些化合物的密度大, 难以保证均匀混合。另外, 掺杂组元颗粒度过大容易形成较大尺寸的界面, 往往导致缺陷和内应力的出现, 材料的抗热震性能较差。研究表明 [7], 降低掺杂组元的粒度可以制备性能优良的复合材料。

为了直观地比较和分析用含锆沥青制备的掺杂石墨中锆的分布状态, 本文同时分析了用其他规格、种类原材料制备的热压掺杂石墨中锆的分布状态, 结果见图 1, 其中的白色区域对应于锆元素。

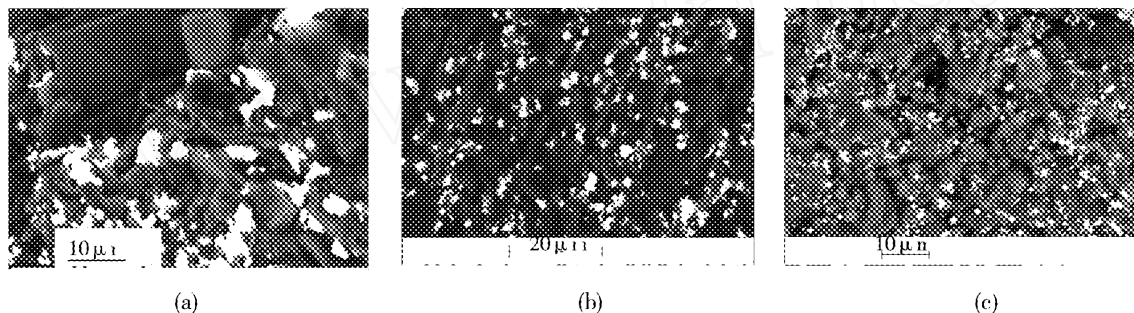


图 1 不同工艺制备的含锆石墨中锆元素的分布状态

Fig 1 Distribution of Zr in graphites prepared with different methods

图 1(a) [5] 中的含锆石墨采用 200 目 ZrO_2 粉末、粗-细颗粒混合的煅烧石油焦为填料、氧化改性沥青为黏结剂, 在高速混合机中混合后热压成型。图 1(b) [5] 所示是细颗粒掺杂锆石墨: 将软化点为 180 的氧化沥青熔融, 边搅拌边混入 ZrO_2 粉, 然后冷却破碎制得含 ZrO_2 的沥青; 进一步将这种沥青和石油焦在高速混合机中混合、以酒精为分散剂长时间球磨, ZrO_2 和石油焦被强制破碎, 这种原料的粒度较图 1(a) 中复合材料所用原料的粒度更为精细。图 1(c) 是以含锆沥青为黏结剂、煅烧石油焦为填料, 破碎成 100 目, 在高速混合机中混合, 采用热压方法制备的含锆石墨材料。

从图 1 中的背散射显微图像来看, 复合材料中锆的分布与锆在原料中的初始状态有直接关系。图 1(a) 所示材料的制备工艺中原料只进行了高速搅拌

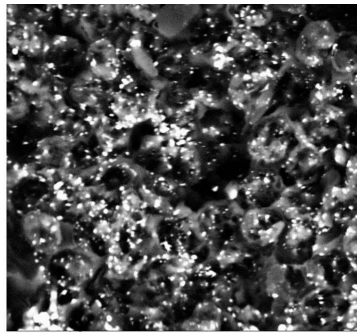
混合, ZrO_2 的原始粒度较大, 尺寸在几十微米。这些大颗粒 ZrO_2 在高温烧结过程中由于反应和扩散, 形成以原始颗粒为中心的锆分布区域。而图 1(b) 所示材料则经过了长时间球磨, ZrO_2 颗粒在球磨中被进一步破碎, 粒度较图 1(a) 对应工艺中的 ZrO_2 粒度小。图 1(c) 是采用含锆沥青作为黏结剂制备的含锆石墨, 由于 ZrO_2 在沥青中的初始粒度为几十纳米 [4], 使锆在材料中分布尺寸进一步缩小。

上述三种不同初始粒度的 ZrO_2 在粒子尺寸上有较大差别, 由它们制备的石墨材料中锆 (已转化成 ZrC) 的粒度及分散度也有较大差别, 与 ZrO_2 初始粒度相对应。以含锆沥青作为锆的载体可制备精细分散的含锆石墨材料, ZrC 的粒度在 $1 \mu\text{m}$ 左右 [图 1(c)], 而以经过强制破碎和未经过强制破碎的 ZrO_2 为原料制备的含锆石墨材料中 ZrC 以 $3 \sim 5 \mu\text{m}$ [图 1(b)], $10 \mu\text{m}$ [图 1(a)] 粒

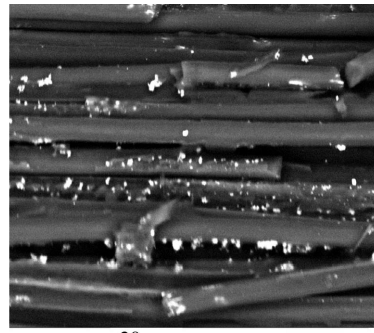
度存在。含锆沥青使锆在材料中达到较为精细的分散,改善了含锆石墨材料的均匀性。

3.2 含锆碳/碳复合材料微观形态的表征

图 2 是含锆碳/碳复合材料 z 向和 xy 向拉伸断口的背散射图片。



(a) z 向



(b) xy 向

图 2 碳/碳复合材料中锆的分布

Fig 2 Micro-image of Zr in carbon/carbon composites

3.3 含锆石墨材料烧蚀后表面形貌

火箭发动机喷管和再入飞行器鼻锥帽用碳基复合材料在工作中要承受 3 000 以上的高温 and 高速气流及粒子的冲刷,材料所处环境和工况不同,烧蚀机理会有较大差异。目前防热材料烧蚀试验主要采用电弧加热器、高温等离子体、氧-乙炔烧蚀等试验方法进行烧蚀性能考核,不同试验方法模拟使用环境的能力有很大的区别。氧-乙炔烧蚀由于设备简单,操作容易,试验成本低廉,许多材料原理性烧蚀实验都采用这一方法。

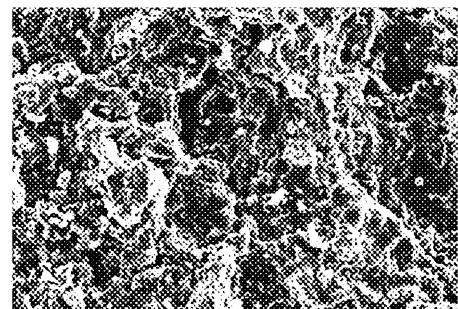
z 向纤维束中锆的分布比较均匀,粒度在 $1\ \mu\text{m}$ 左右。 xy 向可看到部分裸露的碳纤维,锆也以 $1\ \mu\text{m}$ 左右的颗粒附着在碳纤维和沥青碳表面上。图 2 (b) 中材料 xy 向断口表层部分沥青碳脱落,因而显示的锆元素分布并不均匀。

含锆热压石墨与普通石墨 (图 3) 的断面形貌相近,它们的表面凹凸不平,这样的结构是在断裂过程中形成的,凹坑对应于煅烧石油焦颗粒。

含锆石墨中 Zr 以 ZrC 方式存在,在高于 $1\ 300$ 转化成 ZrO_2 , ZrO_2 在 $2\ 830$ 以上熔化,黏附在石墨材料表面,熔融的 ZrO_2 在石墨复合材料表面起到阻挡氧化气氛向石墨基体扩散的作用,防止了烧蚀气体中氧化气氛直接与碳基体接触,降低了石墨基体被氧化的速度。



(a) 石墨



(b) 含锆石墨

图 3 纯石墨和含锆碳基石墨复合材料 (含锆 9.2%) 显微结构

Fig 3 Microstructure of graphite and zirconium containing composites with 9.2wt % Zr

图 4 是热压法制备的含锆石墨经过氧-乙炔火焰烧蚀后的微观形貌, ZrO_2 在材料表面形成了完整的膜,阻止了基体与烧蚀气体的直接接触和烧蚀气体向石墨材料内部扩散,减缓了烧蚀,该结果与文献 [5] 报道的结果相类似。

热压石墨材料经过氧-乙炔烧蚀后的表面则有许多凹陷部分 [图 5 (a)]。热压石墨烧蚀后形貌与

其烧蚀机理有关。石墨材料的烧蚀机理主要有热应力机理和优先氧化机理^[8]。

(1) 热应力机理

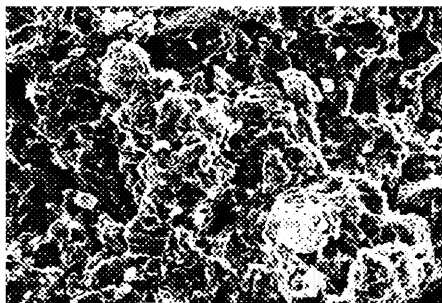
美国宇航局艾姆斯研究中心的 J. H. Laudell 和 R. R. Diekey 认为微粒质量损失是石墨材料主要烧蚀机理,特别是当温度较高时,石墨材料主要质量损失是微粒剥蚀^[9]。由于组成石墨的填料和黏结剂两相

在烧蚀过程中烧蚀量不一样,黏结剂烧得快,填料烧得慢,因此填料暴露在外,在高温下,材料的压缩强度降低,而材料经历的热应力则增加,由于热应力超过材料强度值,引起材料的质量损失。

(2) 优先氧化机理

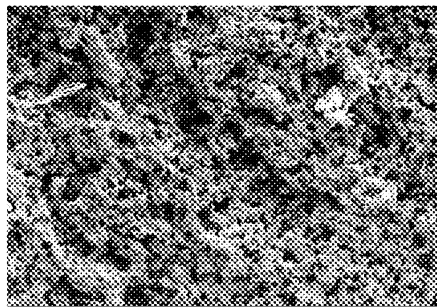
美国宇航局兰利研究中心的 H. G Maahs 和 D. R. Schryer^[10]用 5 500 幅/s 高速摄影,研究分析石墨烧蚀过程中,发现有 250 微粒/s 的剥离速度。认为主要是因为石墨中黏结剂的优先氧化,在同样温度下,黏结剂的氧化速率远远大于填料,引起表层材料性能的削弱,在空气动力进一步作用下,产生微粒剥蚀;在不同气氛下进行烧蚀试验,证明在氮气中试验时,试样完好,没有高低不平,也没有发现明显的微粒剥蚀。

含锆石墨材料烧蚀后表面比较平整 [图 5 (b)], 仅看到一些小孔洞,这些孔洞大多是石墨材料原有的孔洞。这主要是由于含锆石墨材料在烧蚀期间形成



(a) 纯石墨

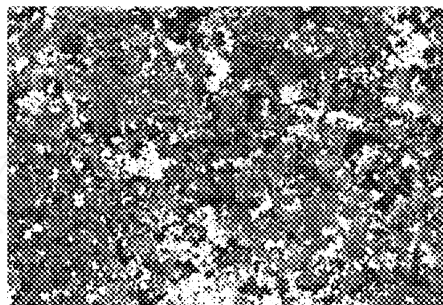
熔融 ZrO_2 保护膜,由于液体的流动性,熔融 ZrO_2 流向凹陷部位,对不耐烧蚀部位起到优先保护作用,缩小了不同碳之间烧蚀速率的差别,因而材料表面的烧蚀更加均匀。



20 μm

图 4 含锆石墨氧-乙炔烧蚀后表面形貌 (含锆 9.2%)

Fig 4 Morphology of ablated zirconium containing graphite (with 9.2% Zr)



20 μm

(b) 含锆石墨复合材料 (ZrO_2 膜已经去除)

图 5 氧-乙炔烧蚀后的石墨和含锆碳基石墨复合材料显微结构

Fig 5 Microstructure of graphite and zirconium containing composites ablated with oxyacetylene flame

3.4 含锆碳-碳复合材料烧蚀状况研究

碳-碳复合材料烧蚀后的形貌如图 6 所示。氧化烧蚀优先从纤维和基体的界面处开始,沥青碳相对于碳纤维不耐烧蚀和气流冲刷,因而,往往碳纤维形成笋尖状,烧蚀表层沥青碳含量相对较少。

与碳-碳复合材料相比,含锆碳-碳复合材料纤维与基体碳烧蚀速率上的差异较小,纤维也没有出现明

显的笋尖状形貌。通过微观形貌分析 (图 7) 可以看出,在高温有氧环境下碳化锆形成氧化锆并熔化形成了液态层,较为均匀地覆盖在碳纤维和基体表面,减缓了界面优先烧蚀现象,有效地阻止了氧气与碳的接触反应,同时阻挡了氧进入材料的路径,从而提高了碳-碳复合材料的耐烧蚀性能。

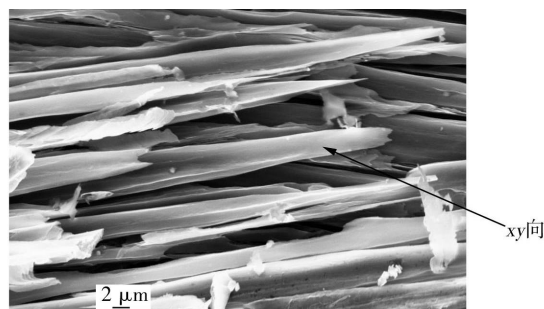
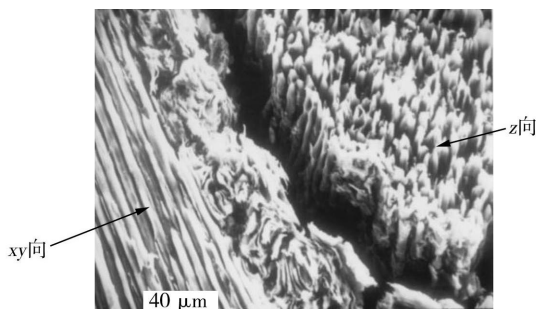


图 6 碳-碳复合材料烧蚀后表面形貌

Fig 6 Morphology of ablated carbon/carbon composites

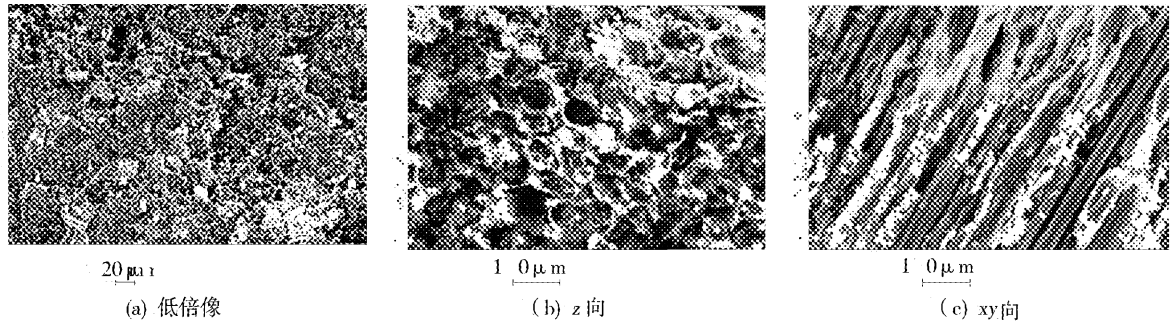


图 7 含锆碳基复合材料烧蚀后的微观形貌

Fig 7 Morphology of zirconium containing carbon composite after ablation

4 结论

以一种含锆沥青为浸渍剂或黏结剂制备了含锆石墨和碳-碳复合材料,材料中锆的分散相对均匀和细小,颗粒尺寸达到了 $1\ \mu\text{m}$ 左右,较常规粉末掺杂方法有了明显改进。烧蚀试验表明,锆元素的引入改变了含锆石墨和含锆碳-碳复合材料烧蚀表面形貌,对材料氧化烧蚀的薄弱环节起到了保护作用,使复合材料表面烧蚀更加均匀。

参考文献

- 1 Braun M, Hutterer K J. Sintering of powders of polyaromatic mesophase of high-strength isotropic carbon. *Carbon*, 1996; 34(7~8): 1473~1491
- 2 张丽芳,宋进仁,姜立中等. 吡啶硼烷改性对沥青性能及组成的影响. *新型炭材料*, 2001; 16(1): 40~45
- 3 Schwendinger J, Zhang W G, Hutterer K J. Studies on the synthesis of silicon-substituted polyaromatic mesophase from a coal tar hard pitch and phenylsilanes. *新型炭材料*, 2003; 18

(2): 81~88

- 4 史景利,刘朗,张东卿等. 含锆沥青制备工艺条件和性能的研究. *新型炭材料*, 2003; 18(4): 286~290
- 5 Tong Qingfeng, Shi Jingli, Liu Lang. Resistance to ablation of pitch derived ZrC/C composites. *Carbon*, 2004; 42(12~13): 2495~2500
- 6 童庆丰,史景利,宋永忠等. Zr/C 复合材料性能及其微观结构的研究. *宇航材料工艺*, 2004; 34(2): 45~48
- 7 Chemikov V N, Alimov V K. Microstructure and some properties of boron modified graphite USB-15. *Journal of Nuclear Materials*, 1992; 191~194: 320~325
- 8 赵稼祥,彭为周. 碳-碳材料微观结构和烧蚀剥蚀过程的初步分析. *材料工艺*, 1979; (2): 30~56
- 9 Lundell R J H, Dickey R R. Ablation of graphitic materials in the sublimation. *AIAA J*, 1975; 13(8): 1079~1085
- 10 Maahs H G, Schryer D R. Particle removal in the ablation of artificial graphite. *AIAA J*, 1969; 7(11): 2178~2179

(编辑 李洪泉)

(范本)

《宇航材料工艺》编辑部 论文著作权转让书

论文中文文题:

论文英文文题:

作者(代表)联系电话:

电子邮箱:

全体作者姓名:

遵照《中华人民共和国著作权法》,上述论文全体作者同意将该论文之著作权中的财产权(含各种介质、媒体,以各种语言、各种形式出版的使用权),在全世界范围内转让给《宇航材料工艺》编辑部。本转让书自作者签字之日起生效。

若从《宇航材料工艺》编辑部收到本转让书之日起,作者在 90 日之内没有收到上述论文的修改意见或录用通知,则本转让书自动失效。

在签署本转让书时作者作如下保证并对其负全部责任:

- (1)上述论文是作者独立创作的原创性作品,未曾在国内外书刊上公开发表过;
- (2)该论文符合国家有关保密的规定(航天系统作者须同时附本单位的保密审查证明);
- (3)该论文不侵犯任何第三方的著作权及其他合法权利。

同时承诺:

- (1)《宇航材料工艺》没有向作者做出修改、录用或退稿通知之前(在前述限定的时间内),不将上述论文投往其他刊物;
- (2)签字作者保证其本人具有签署本转让书并做出各项承诺之全权;
- (3)有证据能证明未签字之作者授权签字作者代表其签署本转让书;本转让书对全体作者均有约束力。

作者(代表)签字:

年 月 日于 (地点)