

溶胶-凝胶法制备 Zr-C/C 复合材料及其烧蚀性能

李国明 刘 辉 迟伟东 沈曾民

(北京化工大学碳纤维及功能高分子教育部重点实验室
国家碳纤维工程技术研究中心,北京 100029)

文 摘 研究了一种在 C/C 复合材料中掺杂难熔金属化合物的新方法:溶胶-凝胶法。利用醋酸锆溶胶对密度为 1.39 和 1.59 g/cm³ 的 C/C 复合材料进行浸渍,凝胶化后,再进行炭化处理,在 C/C 复合材料中引入了难熔金属化合物 ZrC。经若干次处理后,两种 C/C 复合材料的密度最终分别达到 1.88 和 1.86 g/cm³。利用电子背散射测试观察 Zr 在 C/C 复合材料中的分布,发现在 C/C 复合材料表面多次凝胶沉积形成一层 Zr 的涂层,而在材料的内部 Zr 的分布主要依赖于材料本身孔洞的分布以及纤维束间的孔隙。对电弧烧蚀后的 Zr-C/C 复合材料进行表面形貌观察,发现在材料表面形成均匀的 ZrO₂ 膜,将基体与氧气隔绝,从而减缓材料的烧蚀速率。

关键词 C/C 复合材料,溶胶-凝胶法,耐烧蚀,ZrC

Preparation of Zr-Containing C/C Composites by Means of Sol-Gel Method and Its Ablation Properties

Li Guoming Liu Hui Chi Weidong Sheng Zengmin

(National Carbon Fiber Engineering Research Center, Key Laboratory of Carbon Fiber and Functional Polymers,
Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract A new method called sol-gel method was studied to add refractory metals into C/C composites. Zirconium acetate sol was used to infuse C/C composites whose densities were 1.39 and 1.59 g/cm³ respectively. The effect of weight gain was apparently, and finally, the densities of C/C composites reached 1.88 and 1.86 g/cm³. With the use of back scattered electron, we studied the distribution of zirconium in the C/C composites, finding that a zirconium coating layer was formed on the surface of the material. But inside the material, the distribution of zirconium mainly depended on the distribution of holes with in the material itself. After the testing of wind tunnel ablation on the Zr-containing C/C composites, a uniform ZrO₂ film was found on the surface of material, which can cut off oscultation of oxygen and C/C composites, and reduce the ablation rate of materials.

Key words C/C composites, Sol-gel method, Anti-ablation, ZrC

1 引言

为了提高 C/C 复合材料的抗烧蚀性能,特别是在固体火箭发动机喷管喉衬领域的应用,国内外研究者把目光主要投放在对 C/C 复合材料掺杂难熔金属碳化物基体改性的方法上^[1-5]。美国、俄罗斯均有关于 C/TaC 复合基体烧蚀机理方面的报道^[6-7],对其烧蚀性能有充分的肯定。

目前,对 C/C 复合材料掺杂难熔金属碳化物的

方法主要有热压法、CVI 和液相浸渍法^[8],热压法对增强纤维损伤严重,复合材料的综合性能低,不适合于制备形状复杂的复合材料制品。化学渗透法制备周期长、成本高,易在纤维预制体表层形成封闭硬壳,不适合制备厚壁制件。液相浸渍法工艺复杂、原料利用率低。

本文采用溶胶-凝胶的方法对 C/C 复合材料进行难熔金属化合物掺杂。这在国内外现在还没有相

收稿日期:2010-03-19

作者简介:李国明,1985 年出生,硕士,主要从事耐烧蚀 C/C 复合材料方面的研究。E-mail:guoming-li1985@163.com

应的详细报道;其主要的原理利用黏度低的难熔金属化合物溶胶渗透到 C/C 复合材料中,再通过凝胶、炭化工艺达到掺杂难熔金属化合物的目的。

2 实验

2.1 原料

醋酸锆溶液,上海帝阳化工有限公司生产, ZrO_2 质量分数为 22%;凝胶剂成分为:丙烯酰胺,N-N' 双丙烯酰胺,过硫酸铵组成,均为分析纯;密度分别为 1.39 和 1.59 g/cm^3 的 C/C 复合材料,由石油沥青(自制)通过高压-真空浸渍三维碳纤维预制体制得。

2.2 溶胶-凝胶法对 C/C 复合材料进行 ZrC 掺杂

将醋酸锆溶液同凝胶剂按一定质量比配好,在电磁搅拌下搅拌 2 h 至凝胶剂完全溶解。利用真空浸渍的方法对 C/C 复合材料进行浸渍。然后,将含有醋酸锆溶胶的 C/C 复合材料在 65℃ 下恒温加热 2 h,使醋酸锆溶胶在 C/C 复合材料内部凝胶。最后,将 C/C 复合材料进行高温炭化处理。最终获得 ZrC 含量不同的 C/C 复合材料。

2.3 Zr-C/C 复合材料高温处理

对已经达到一定 ZrC 含量的 C/C 复合材料在高温石墨化炉中分别进行 1 600、2 200、2 600℃ 的处理,升温速率为 3℃/min,保护气体为 Ar 气。

2.4 性能测试与表征

对经过 2 600℃ 处理的试样进行电弧烧蚀试验,条件见表 1。

表 1 电弧烧蚀试验的测试条件¹⁾

Tab.1 Testing conditions of hypersonic wind tunnels ablation

$q/kW \cdot m^{-2}$	$H_0/J \cdot kg^{-1}$	p_0/MPa	t/s
52000	5000	6.6	3.0

Annotate:1) q : Heat flux; H_0 : Stagnation enthalpy; p_0 : Stagnation pressure.

将在不同温度下制备得到的 Zr-C/C 复合材料研成粉末,通过 Rigaku B/max-2400 型(40 kV,200 mA, $\lambda = 0.154$ nm,Cu- K_{α} radiation) X 射线衍射测试(XRD),观察 C/C 复合材料粉末中 Zr 在不同温度处理下的物相转化。

对经过 2 600℃ 石墨化处理的密度均为 1.80 g/cm^3 含 Zr 量不同的试样,采用三点弯曲法测试材料的弯曲强度,跨高比为 15,加载速率为 0.15 mm/min。

利用日本 HITACHIS-4700 型扫描电镜观察烧蚀前 Zr-C/C 复合材料中 Zr 在试样中的分布情况,以及在烧蚀后 Zr-C/C 复合材料的表面形貌。

http://www.yhclgy.com 宇航材料工艺 2010 年 第 5 期

3 结果与讨论

3.1 C/C 复合材料致密化效果

在利用溶胶-凝胶法对 C/C 复合材料掺杂难熔金属 Zr 的过程中发现密度比较低的碳块的增重速率要远大于密度较高的,这主要是因为低密度碳块中的致密性较差,存在较多的孔洞,凝胶更容易在其中残存,因此在浸渍过程中增重速率较快。

从表 2 中可见,经过多次溶胶-凝胶浸渍之后,C/C 复合材料的增重效果明显,分别从初始的 1.59 和 1.39 g/cm^3 增加到 1.86 和 1.88 g/cm^3 ;同时,Zr 的含量也比较高,分别为 14% 和 24%。同利用难熔金属盐溶液对碳纤维预制体浸渍相比^[5],该方法能够使更多的难熔金属残留在 C/C 复合材料中,并且周期短,操作简单。

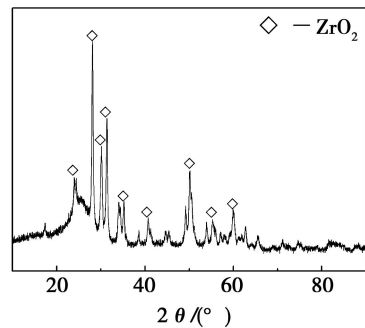
表 2 不同密度碳块浸渍数据统计

Tab.2 Densification results of C / C composite materials with different densities

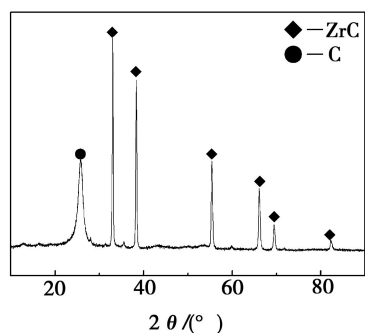
样品	初始密度 / $g \cdot cm^{-3}$	最终密度 / $g \cdot cm^{-3}$	含 Zr 量 /%
1#	1.58	1.86	14
2#	1.39	1.88	24

3.2 Zr-C/C 复合材料的高温处理

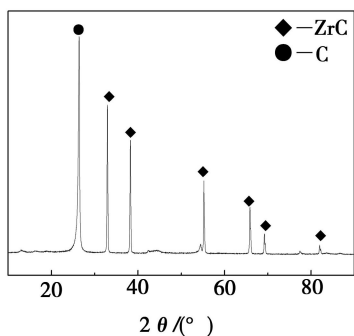
在处理温度为 1 000℃ 时,C/C 复合材料中的 Zr 主要以单斜相 ZrO_2 存在(图 1)。



(a) 处理温度 1 000℃



(b) 处理温度 1 600℃

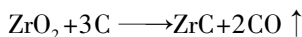


(c) 处理温度 2 200℃

图 1 高温处理后材料的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of material after heat treatments

1 600℃ Ar 气保护处理后, ZrO_2 与基体中的碳发生还原反应, 生成立方相 ZrC。反应方程如下:



梅冰、苏勋等人利用热力学公式计算得到, 上面反应发生的最低起始温度为 1 594℃^[9]。而实际的转化温度有可能低于理论值, 其主要原因可能是 Zr-O-C 的桥连作用和小颗粒效应。2 200℃ 处理后, 出现明显的石墨峰, 利用石墨化度公式:

$$G = (3.44 - d_{002}) / (3.44 - 3.354)$$

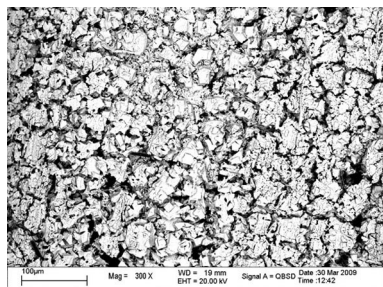
得到 2 200℃ 处理后, 材料的石墨化度为 77.67%, 这主要是由于 Zr 能够在石墨化的过程中促进石墨化, 提高材料的石墨化度^[10]。

3.3 Zr-C/C 复合材料分布研究

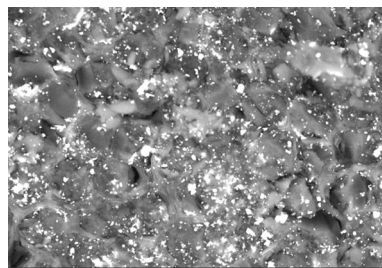
图 2 是 Zr-C/C 复合材料的背散射 (BSE) 图片, 图中白色区域为 ZrC, 黑色区域是碳纤维和碳基体。从图 2(a) 中可以看出, 通过溶胶-凝胶法多次对 C/C 复合材料进行真空浸渍醋酸锆掺杂的过程中, 在 C/C 复合材料的表面沉积形成一层 ZrC 的涂层。ZrC 涂层能够较好的将碳基体和氧气相隔绝, 在烧蚀前期起到保护基体, 提高材料抗氧化性能的作用。

图 2(b) 是 ZrC 在碳基体中的分布。可以看出, ZrC 以颗粒状在碳基体中分散均匀, 颗粒大小在 2 μm 以下。

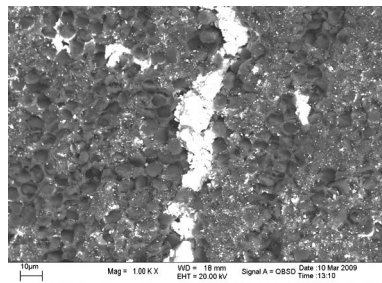
图 2(c)、(d) 是 ZrC 在 C/C 复合材料内部的纵向纤维与横向纤维中的分布。可看出, 在 C/C 复合材料的内部, ZrC 主要依靠纤维之间孔隙分布。在原来为孔洞的位置, 通过多次醋酸锆溶胶多次浸渍、凝胶、炭化, 能够将孔洞部分填补, 提高材料的致密度。



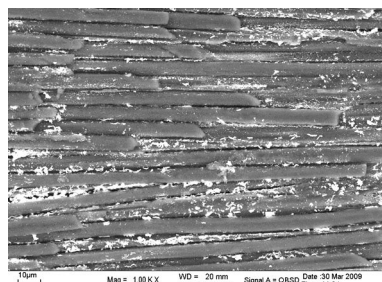
(a) 表层



(b) 碳基体



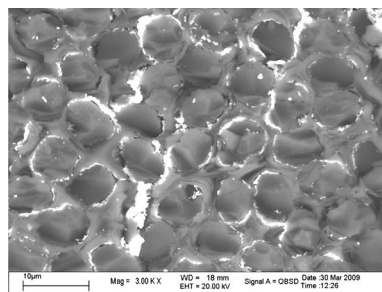
(c) 纵向纤维



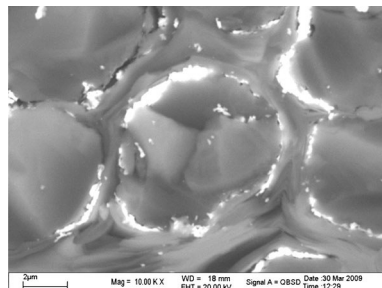
(d) 横向纤维

图 2 Zr-C/C 复合材料背散射 (BSE) 电子图片
Fig. 2 BSE pictures of C/C composites containing Zr

Zr 在纵向纤维中的分布见图 3。



(a) Zr 对纤维的包裹



(b) 对(a)图的局部放大

图 3 Zr 在纵向纤维中的分布

Fig. 3 Distribution of Zr in longitudinal fibers

图3可以看出,ZrC已经渗透到纤维与基体之间,并在纤维的表面处形成了Zr层,对纤维进行包裹,起到一种保护纤维的作用。ZrC之所以能够渗透到纤维与基体之间,并对纤维形成包裹的主要原因是醋酸锆溶胶的黏度低,在利用真空浸渍法浸渍时,溶胶能够容易的渗透进纤维和基体之间。这也是溶胶-凝胶法能够提高Zr含量的原因。

利用溶胶-凝胶法对C/C复合材料进行Zr掺杂的过程中,不仅能够在材料的表面形成Zr的涂层,并且可以依靠醋酸锆溶胶低黏度的特性,渗透到碳纤维和碳基体之间,使Zr达到均匀分散目的。多次的溶胶浸渍-凝胶-炭化,可以使Zr在C/C材料内部的孔洞处积累,弥补材料原来的缺陷,提高材料的抗烧蚀性能。

3.4 力学性能

从图4中可以看出,材料的弯曲强度和模量均随着ZrC掺杂量的增加呈线性下降。其主要原因是随着掺杂Zr化合物含量的增加,在高温处理ZrO₂还原生成ZrC过程时,ZrO₂与碳纤维发生反应(图4),在一定程度上破坏了纤维的结构,降低了其自身的力学性能,进而导致材料整体力学性能下降。其次,在实验过程中,容易形成较多的微孔结构。随着ZrC含量的增加,微孔结构增多,当材料承受载荷时,这些微孔结构容易出现应力集中现象,在一定程度上也会导致材料力学性能的下降。

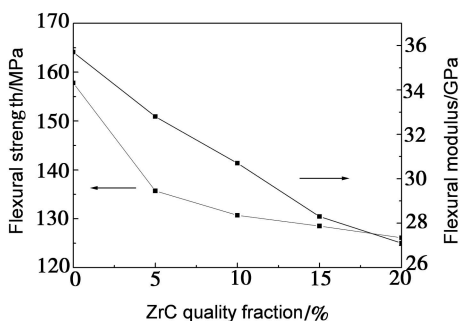


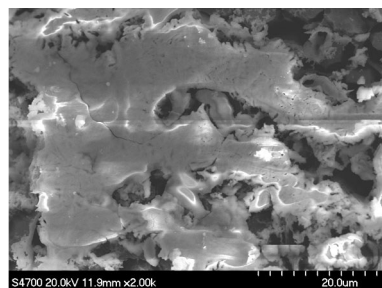
图4 不同ZrC含量的C/C复合材料力学性能

Fig.4 Mechanical properties of C/C composites with different ZrC content

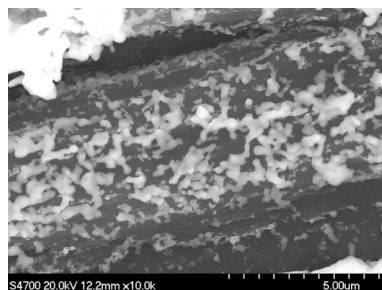
3.5 Zr-C/C复合材料烧蚀性能

利用SEM观察Zr-C/C复合材料烧蚀后的表现形貌。在风洞烧蚀测试中,气流温度超过3000℃,C/C复合材料中的ZrC首先与气流中的氧气发生反应,转变为ZrO₂。ZrO₂是一种优良的热障材料,热导率为2.3W/(m·K),熔点为2700℃^[11]。ZrO₂在高温下形成黏稠的玻璃态物质,并且在高温气流冲刷下,紧紧地附着在烧蚀表面铺展成膜,如图5(a)所示。在纤维束的内部,由于含Zr量较低,且气流强度

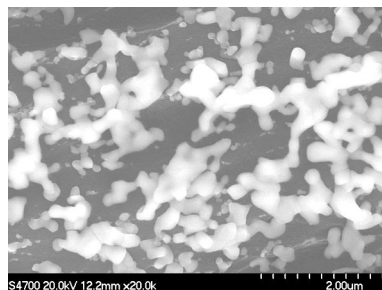
较小,未能够出现成膜现象,但是可以发现产生的ZrO₂形成不连续的团聚体附着在纤维的表面,如图5(b)和(c)所示。样品的烧蚀性能见表3。



(a) 表面成膜



(b) Zr烧蚀形貌



(c) (b)图放大

图5 材料烧蚀后表现形貌

Fig.5 Apparent morphology of material after ablation

表3 样品的烧蚀性能

Tab.3 Ablation date of sample

样品	密度 /g·cm ⁻³	含Zr量 /%	线烧蚀率 /mm·s ⁻¹	质量烧蚀率 /g·s ⁻¹
DHB-8	1.88	24	5.07	1.80

在含Zr量较高的条件下,充足氧化锆能相互连接形成连续均匀的氧化锆膜[图5(a)],将基体表面和烧蚀环境隔离开来,这时材料的烧蚀率由氧气通过氧化锆膜的扩散速率所控制。在1300-1400℃氧化锆的氧气扩散系数约为10⁻⁹g/(cm·s),ZrO₂膜作为氧气扩散抑制层有效缓解材料的烧蚀速率。

4 结论

(1)在1000℃处理时,锆化合物以单斜相ZrO₂存在;在超过1600℃处理后,ZrO₂与碳发生反应,转变为ZrC。

(2)通过背散射测试发现,醋酸铅凝胶在 C/C 复合材料表明形成均匀的 ZrC 涂层,在 C/C 复合材料内部的分布主要依赖于本身孔洞的分布。利用溶胶黏度低的特性,可以渗透到材料内部,提高材料 Zr 掺杂量。利用溶胶-凝胶的方法最终可以达到涂层和基体改性双重保护效果。

(3)随着 ZrC 含量的增加,材料的弯曲强度和模量均降低,因高 ZrC 含量在转化过程中,一定程度上破坏了碳纤维的结构,造成了材料整体力学性能的下降。

(4)在电弧烧蚀实验中,ZrC 氧化为 ZrO_2 ,在高温高压气流冲刷下,在材料表面形成 ZrO_2 膜,有效地阻隔了氧气与基体的接触,减缓材料烧蚀速率。

参考文献

[1] Choury J J. Carbon/Carbon materials for nozzles of solid propellant rocket motors[R]. AIAA Paper No. 762609, 1976
[2] 崔红, 苏君明, 李瑞珍, 等. 添加难熔金属化合物碳化物提高 C/C 复合材料抗烧蚀性能的研究[J]. 西北工业大学学报, 2000, 18(4): 6692673
[3] Taverna A R. Erosion resistant nosetip construction.

[P]. US Patent: US 4515847, 1985

[4] 王俊山, 李仲平, 敖明, 等. 掺杂难熔金属化合物碳化物对 C/C 复合材料烧蚀微观结构的影响[J]. 新型炭材料, 2005, 20(2): 97-102

[5] 李翠艳, 李克智, 欧阳海波, 等. HfC 改性炭炭复合材料的烧蚀性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(2): 365-368

[6] 殷声著. 现代陶瓷及其应用技术[M]. 北京: 科学出版社, 1990

[7] Laub B. Thermochemical ablation of tantalum carbide loaded carbon-carbons[R]. AIAA-80-1476, 1980

[8] 邹武, 张康助, 张立同, 等. 陶瓷基复合材料在火箭发动机上的应用[J]. 固体火箭技术, 2000, 23(2): 60-68

[9] 梅冰, 苏勋家, 侯跟良, 等. 液相先驱体转化法制备 ZrC 粉末及合成机理[J]. 固体火箭技术, 2008, 31(3): 275-278

[10] 童庆丰, 史景利, 宋永忠, 等. ZrC/C 复合材料性能及微观结构的研究[J]. 宇航材料工艺, 2004, 34(2): 45-48

[11] Pentecot J L. High temperature inorganic coatings[M]. New York: Reinhold Publishing Corp., 1963: 10

(编辑 任涛)

(上接第 54 页)

(3)针刺 C/C 复合材料 z 向的弯曲强度、剪切强度均随预氧丝网胎的体积分数增加而增加, xy 向弯曲强度、剪切强度随预氧丝网胎的体积分数增加而降低。

综上得知可以通过优化预氧丝网胎的体积分数,使针刺 C/C 复合材料的综合力学性能达到使用要求。尤其可以提高针刺 C/C 复合材料的 z 向力学性能。

参考文献

[1] Fitzer E. The future of carbon-carbon composites[J]. Carbon, 1987, 25(2): 163-190
[2] 苏君明, 崔红, 李瑞珍, 等. 新型针刺炭布 C/C 复合材料的结构与性能[J]. 新型炭材料, 2000, 15(2): 11-15

[3] 左劲旅, 张红波, 等. 纤维体积分数对 C/C 复合材料摩擦磨损性能的影响[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2005, 36(4): 555-558

[4] 陈腾飞, 黄伯云, 刘根山, 等. 坯体结构对 C/C 复合材料增密速率的影响[J]. 材料工程, 2002, 8(3): 3-5

[5] Chen Tengfei, Liao Jiqiao, et al. Effects of needle punched felt structure on the mechanical properties of carbon/carbon composites[J]. Carbon, 2003, 41: 993-999

[6] 刘建军, 李铁虎, 郝志彪, 等. 针刺炭布/网胎复合织物的组分形态及性能研究[J]. 固体火箭技术, 2005, 28(4): 300

[7] 肖志超, 陈清华, 金志浩, 等. 准三维 C/C 复合材料力学性能分析[J]. 材料科学与工程学报, 2008, 26(5): 693-696

(编辑 李洪泉)