

添加难熔金属化合物 C/C 复合材料的微观结构

程 家 张中伟 许正辉 宋永忠

(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 利用液相浸渍法制备了含有难熔金属化合物的 C/C 复合材料, 通过金相显微镜、面扫描观察了难熔金属颗粒在材料中的分散状态; 并表征了碳纤维、基体碳的微观结构和纤维/基体的界面状态。研究发现, 难熔金属化合物在高温下对碳具有催化石墨化和诱导石墨化作用, 石墨微晶尺寸大, 发育好, 取向性高。

关键词 难熔金属化合物, 微观结构, 石墨化

Microstructure of C/C Composites With Refractory Metal Compounds

Cheng Jia Zhang Zhongwei Xu Zhenghui Song Yongzhong

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

Abstract C/C composites with refractory metal compounds were prepared by liquid impregnation, the distribution state of refractory metal grain was observed by optical microscope and surface scan. Microstructure morphology of carbon fibers, carbon matrix and fiber/matrix interface were measured by scan electron microscope, transmission electron microscope and optical microscope.

Key words Refractory metal compounds, Microstructure, Graphitization

1 前言

C/C 复合材料具有比强度高、比模量高、耐烧蚀等优异性能^[1~4]。随着科学技术的发展, 很多航天器需要能在 1 800℃ 甚至 2 000℃ 以上使用的防热部件, 如高超声速飞行器的头锥和翼前缘等, 需要解决 C/C 复合材料在超高温(2 000~3 000℃) 下的氧化烧蚀防护问题。大量研究表明, 向 C/C 复合材料中添加难熔金属化合物是解决上述问题的有效方法。本文研究了向 C/C 复合材料引入难熔金属化合物后, 对其微观结构的影响。

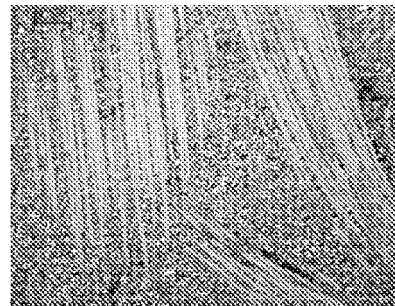
2 实验

采用 3D 结构碳纤维立体织物, 利用浸渍法向 C/C 复合材料引入难熔金属化合物, 通过高温、高压, 制备出 C/C 复合材料, 密度 > 2.0 g/cm³。采用 OLYMPUS BX50 金相显微镜、APOLLO-300 扫描电镜、G2F20 透射电镜观察 C/C 复合材料的微观结构。

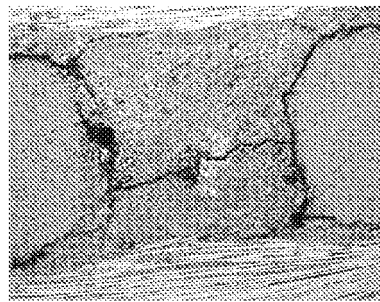
3 结果与讨论

3.1 难熔金属化合物在 C/C 复合材料中的状态

图 1 为难熔金属化合物颗粒在 C/C 复合材料的 xy 向碳布层及 z 向纤维束内分散状态的金相照片。



(a) 碳布层内



(b) z 向纤维束之间

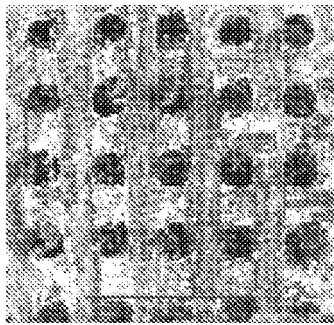
图 1 难熔金属化合物在材料中的分散状态

Fig. 1 Distribution of refractory metal grain in materials

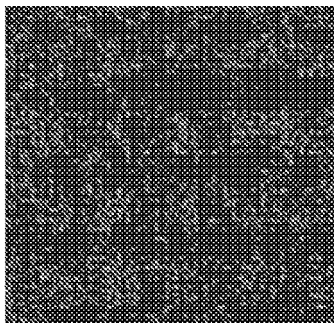
收稿日期: 2009-09-20

作者简介: 程家, 1982 年出生, 硕士, 主要从事 C/C 复合材料微观结构分析工作。E-mail: chengjia612@163.com

从图 1(a)中可看出在碳布层纤维束内分散着大量的金属化合物颗粒,而图 1(b)的 z 向纤维束内分散的金属化合物颗粒较少,纤维束间的金属化合物颗粒较多,金属化合物颗粒的这种分散特点是受织物结构中孔结构和孔分布的影响。所使用的 3D 结构织物结构的特点是,纤维束内部单丝之间基本以小尺度的微孔居多,而纤维束之间、碳布层内以大孔、宏观的孔洞占主导地位。在液相浸渍法工艺中,金属化合物的分布状态更多依赖于材料内的孔结构。图 2 为代表性区域面扫描照片。



(a) SEM 照片



(b) 面扫描照片

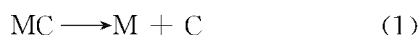
图 2 难熔金属化合物颗粒分散状态的面扫描照片

Fig. 2 Surface scan morphologies of distribution state of refractory metal compounds

图 2(b)中的斑点为金属化合物,从图 2(a)可看出,斑点分布较少的区域对应着 z 向纤维束,相应 xy 向碳布层位置,斑点分布的较多且均匀。这说明,引入难熔金属化合物的效果较好,且难熔金属化合物颗粒在基体内的分散较均匀。

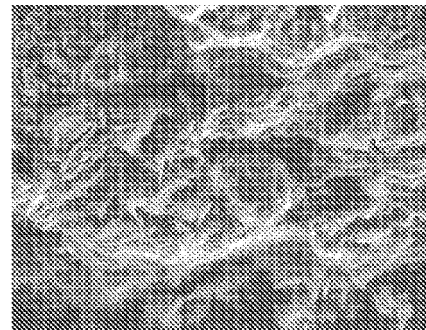
3.2 难熔金属化合物对碳纤维、基体微观结构的影响

由图 3(a)看出基体碳呈现出石墨片层状结构,规整度较高,从图 3(b)看到难熔金属化合物周围的基体碳微晶取向性较好,微晶呈层片状排列,说明石墨化程度高。这是由于难熔金属化合物对碳具有催化石墨化效应。在 2500°C 以上石墨化处理时,二者反应生成碳化物,当温度升至碳化物的分解温度时,碳化物发生分解反应生成单质组元与碳,其反应式为

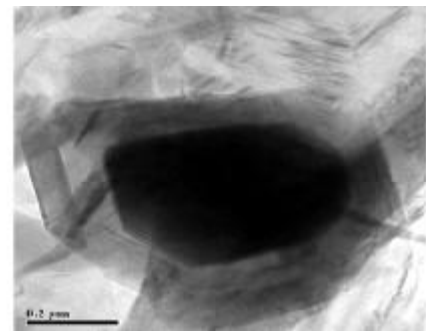


这种碳具有很好的石墨结构,而分解产生的难熔

金属单质沿着碳化物颗粒表面扩散到无序碳一侧,与无序碳反应生成碳化物而消耗无序碳,随着碳化物粒子的迁移,这一过程周而复始,起到催化石墨化作用。



(a) SEM 照片



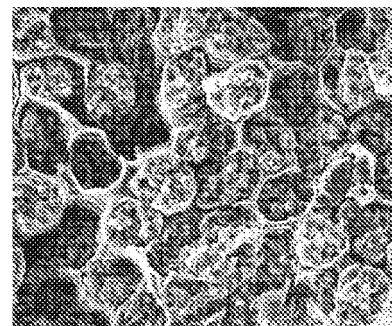
(b) TEM 照片

图 3 添加难熔金属化合物 C/C 复合材料的基体碳微观形貌

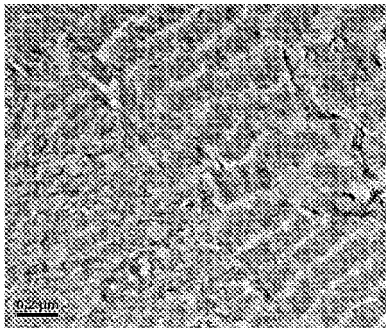
Fig. 3 Micrograph of matrix of C/C composites with refractory metal compounds

由于难熔金属化合物的线胀系数与基体碳、碳纤维相差较大,在材料制备的高温处理过程中,难熔金属化合物与基体碳的界面会产生热应力,在这种热应力作用下,无序碳沿着难熔金属颗粒表面结晶取向成为石墨晶体。

上述的催化石墨化和诱导石墨化效应,同样会作用于碳纤维。从图 4(a)看出纤维断面比较杂乱,由于难熔金属化合物对碳纤维的催化石墨化和诱导石墨化作用,会改变碳纤维的微晶排列,碳纤维出现微晶缺陷。从图 4(b)也可看出,在结构规整的碳纤维微晶之间出现了结构“紊乱”的微晶。



(a) SEM 照片



(b) TEM 照片

图 4 添加难熔金属化合物 C/C 复合材料的纤维断面形貌

Fig. 4 Micrograph of fiber section of C/C composites with refractory metal compounds

3.3 添加难熔金属化合物 C/C 复合材料的界面性能

图 5 为添加难熔金属化合物 C/C 复合材料的拉伸断面 SEM 照片。C/C 复合材料的界面起着传递载荷、终止或改变裂纹扩展方向的作用,碳纤维/基体碳的结合状况还决定着 C/C 复合材料在烧蚀过程中的均匀性及高温下的抗氧化性。界面结合强度太高,容易导致 C/C 复合材料的脆性断裂,而界面结合太弱,纤维很容易与基体碳脱粘,碳纤维的增强作用得不到充分发挥。图 5 中显示纤维束呈平整的脆性断面,纤维束与周围的基体碳结合较紧密,形成强界面结合。

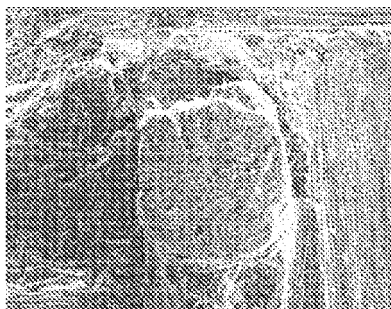


图 5 材料拉伸断面形貌

Fig. 5 Micrograph of tensile section

由于基体断裂应变较低,在载荷作用下,材料中的裂纹扩展,当裂纹扩展到纤维/基体界面时,裂纹尖端应力将无法在界面处得到有效解理和缓释,容易直接造成纤维束整束或部分发生断裂破坏(图 6),从而弱化了纤维的增强作用。除载荷应力的作用外,材料制备过程中产生的高热应力也无法像传统 C/C 复合材料那样沿纤维/基体的界面释放,也会导致纤维束的断裂。

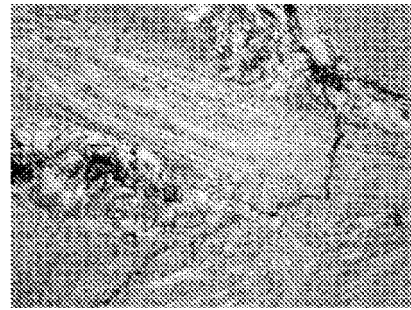


图 6 材料金相照片

Fig. 6 Optical microscope morphology

4 结论

(1)难熔金属化合物颗粒在 C/C 复合材料内的分散比较均匀,这种分散状态很大程度上依赖于材料内孔结构和孔分布;

(2)难熔金属化合物对材料中的碳纤维和基体碳具有催化石墨化和诱导石墨化的作用,使石墨微晶发育良好,提高了材料的石墨化程度;

(3)添加难熔金属化合物 C/C 复合材料的纤维/基体界面呈现强界面结合,这种强界面会对材料力学性能造成一定影响。

参考文献

- 1 Fitzer E, Manocha L. M. Carbon Reinforcements and Carbon/Carbon Composites. Berlin: Springer, 1998: 71~95
- 2 尹健,张红波,熊翔等. 不同预制体结构炭/炭复合材料烧蚀性能. 复合材料学报, 2007; (2): 40~44
- 3 刘建军,苏君明,陈长乐. 炭/炭复合材料烧蚀性能影响因素分析. 炭素, 2003; (2): 15~18
- 4 张中伟,王俊山,许正辉等. C/C 复合材料抗氧化研究进展. 宇航材料工艺, 2004; 34(2): 1~6
- 5 许正辉,张中伟,王俊山等. 抗烧蚀组元对低烧蚀炭/炭复合材料微观结构的影响研究. 见: 第八届全国新型炭材料学术研讨会论文集, 2006: 391~394
- 6 王俊山,李仲平,敖明等. 掺杂难熔金属碳化物对炭/炭复合材料烧蚀微观结构的影响. 新型炭材料, 2005; 20(2): 97~101
- 7 王俊山,李仲平,许正辉等. 难熔金属及其化合物与 C/C 复合材料相互作用研究. 宇航材料工艺, 2006; 36(2): 50~55
- 8 崔红,李瑞珍,苏君明等. 多元基体抗烧蚀炭/炭复合材料的微观结构分析. 固体火箭技术, 2001; 24(3): 63~67
- 9 李秀涛,史景利,郭全贵等. ZrB₂/C 复合材料的性能及微观结构研究. 无机材料学报, 2006; 21(4): 947~951
- 10 Hiroshi Hatta, Ken Goto. Tensile strength and fiber/matrix interfacial properties of 2D-and 3D-carbon/carbon composites. Journal of the European Ceramic Society, 2005; 25: 535~542

(编辑 吴坚)