

文章编号: 1000-324X(2007)05-0973-06

含钽树脂先驱体转变生成 TaC 的过程研究

李江鸿, 张红波, 熊翔, 肖鹏, 赵磊, 黄伯云

(中南大学粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘要: 液相先驱体浸渍法制备的 C/C-TaC 复合材料可望提高 C/C 复合材料的烧蚀性能. 本研究借助 XRD、SEM 对含钽树脂先驱体不同温度热处理后物质的成分与形貌进行分析, 并结合钽液的 DSC-TG 曲线揭示了含钽树脂转变生成 TaC 过程的反应机理. 研究表明: 含钽树脂中钽液是作为呋喃树脂的固化剂起作用, 显著降低了呋喃树脂的固化温度, 100°C 低温热处理树脂便固化, 同时钽液中的 TaF₅ 水解生成 TaO₂F. 在真空保护气氛下, 温度升高到 800°C 以上, 含钽树脂中的部分 TaO₂F 会分解成 Ta₂O₅ 和气体 TaF₅. 随后, Ta₂O₅ 在 1000°C 时开始被树脂炭还原化合生成颗粒尺寸 < 1 μm 的 TaC 颗粒. 要控制钽的损失可通过长时间低温处理 (室温 ~100°C) 和通无水氨 (150~500°C) 来实现.

关键词: 含钽树脂; TaC; 反应机理

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A

Formation Mechanism of TaC by Tantalum-contained Resin Precursor

LI Jiang-Hong, ZHANG Hong-Bo, XIONG Xiang, XIAO Peng, ZHAO Lei, HUANG Bai-Yun

(The State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: C/C-TaC composites prepared by liquid precursors are promising in improving the ablation properties of C/C composites. The formation mechanism of TaC by tantalum-contained resin precursor was investigated through the analysis of components and morphologies of tantalum-contained resin after different heat treatment by XRD and SEM together with the DSC-TG results of tantalum-contained solution. The results show that tantalum-contained solution promotes the solidification of resin. Treated at 100°C, TaF₅ will hydrolyze into TaO₂F and the resin will solidify. Treated at 800°C in vacuum atmosphere, part of TaO₂F in tantalum-contained resin will decompose into Ta₂O₅ solid and TaF₅ gas. Then, Ta₂O₅ will be reduced and compounded by carbon into TaC with fine sizes at 1000°C. The loss of tantalum can be controlled by prolonging treatment time at lower temperatures (room temperature ~100°C) and introducing anhydrous ammonia into the solution.

Key words: tantalum-contained resin; TaC; formation mechanism

1 引言

C/C 复合材料具有轻质高强、烧蚀率低、抗热震性能优异及性能的可设计性等特点, 是较理想的航空航天及其他工业领域的高温材料, 已广泛应用于固体火箭发动机 (SRM)^[1]. 但随着采用新型高能推进剂的新一代高性能战略、战术导弹 SRM 的出现, 固体火箭发动机对 C/C 复合材料抗烧蚀能力

提出了更高的要求. 降低 C/C 复合材料的烧蚀率技术已成为国内外研究的热点和难点.

TaC 具有高熔点 (3880°C)、高硬度、高化学稳定性、耐蚀和耐冲击性等优点. 而且, 在高温下, TaC 材料的机械性能优良, 大大超过最好的多晶石墨, 在 2900~3200 °C 范围内能保持一定机械性能, 具有广泛的抗烧蚀应用前景^[2]. 美、俄、法等国家

收稿日期: 2006-09-25, 收到修改稿日期: 2006-11-21

基金项目: “973” 国家重点基础研究发展规划项目 (2006CB600908)

作者简介: 李江鸿 (1975-), 女, 博士, 助理研究员. E-mail: LJH138@mail.csu.edu.cn

近年来提出在 C/C 复合材料中添加 TaC、ZrC、SiC、HfC 等难熔碳化物来提高 C/C 复合材料的抗氧化能力、降低烧蚀率、承受更高的燃气温度或更长的工作时间,使之成为一种比 C/C 复合材料更为理想的耐烧蚀材料^[3]. Choury 也指出^[4],研制能承受 3700°C 以上的喉衬材料,必须将难熔金属碳化物添加到 C/C 复合材料中. 目前,在 C/C 复合材料中添加 TaC 主要有三种方法,一种是以钽丝与碳纤维一起编成预制体,炭基体增密后,通过高温处理将钽丝转化为 TaC,这种方法易损伤碳纤维,而且 TaC 没有弥散分布在炭基体中^[5]. 另一种方法是利用化学气相沉积 (CVD) 或化学气相反应 (CVR) 制备 TaC 涂层^[6-8],这种制备涂层的方法存在涂层与炭基体材料的物理和化学相容性问题,易出现涂层剥离失效. 而且,合成化学气相沉积 TaC 的先驱体气源难度较大,对设备要求高,周期长. 第三种方法是采用浸渍法将 TaC 添加到 C/C 复合材料中,其优点是设备要求简单,周期较短. 但由于氧化钽与碳化钽的密度均与 C/C 复合材料的密度相差较大,采用传统的机械物理方法难以混合均匀,易造成掺杂组元与炭材料存在明显界面,产生应力集中,造成产品开裂而影响材料的烧蚀性能. 崔红^[9,10]等报道将 TaC、ZrC 等难熔金属碳化物混合于树脂中增密 C/C 材料实现基体改性,展示了其作为抗烧蚀材料的良好前景. 王俊山^[11,12]等采用浸渍法在 C/C 复合材料中掺杂难熔金属碳化物 (ZrC、HfC、TaC、WC),但未能起到提高材料烧蚀性能的效果. 这说明 TaC 的添加制备工艺尚有待进一步研究.

本课题组研制了一种全液相含钽树脂浸渍剂,浸渍液较好的流动性保证了浸渍热处理制备的 C/C-TaC 材料中 TaC 的弥散分布,前期研究^[13,14]发现含钽树脂在热处理过程中会挥发,生成 TaC 之前会出现中间产物氧氟化钽和 Ta₂O₅. 但对热处理过程中钽液与呋喃树脂之间的关系、含钽树脂如何转变生成氧氟化钽以及氧氟化钽如何转变成 Ta₂O₅ 并最终被 C 还原成 TaC 的机制并未认识清楚. 本

文通过对含钽树脂不同温度处理后的成分和形貌并结合钽液与含钽树脂的 DSC-TG 的分析,揭示了钽液与含钽树脂在热处理过程中所发生的一系列化学反应,并提出了采用慢升温 and 热处理时通无水汽来达到除氟和提高 TaC 的转化率的目的.

2 试验过程

2.1 原材料

HF 为长沙湘科精细化工厂生产的分析纯,含量不少于 40%,符合 GB620-93 标准. Ta 粉为株洲硬质合金集团有限公司生产的冶金级 FTa-1,粒度为 100 μm. 呋喃树脂由常州杜威化工有限公司,其性能指标见表 1.

2.2 试验

将一定量的 Ta 粉加入盛有 HF 溶液的塑料容器中于有排气设备的密闭仓内 80°C 水浴加热. 试验过程中发现 Ta 粉迅速溶解,同时可见气体冒出. 待反应完成后发现塑料容器壁上沾有白色粉末. 再将上述溶液过滤后的钽液和呋喃树脂以一定比例混合配成含钽树脂. 将含钽树脂于真空感应炉中进行 100、300、500、700、900、1000 和 1400°C 热处理,并且 1400°C 热处理时随炉放入 CVI(化学气相沉积)炭,热处理时采用氩气保护,升温速率为 20°C/min. 100°C 热处理后出炉的含钽树脂完全固化,但可见液体渗出. 300、500 和 700°C 热处理的含钽树脂已不同程度炭化,没有液体存在.

2.3 检测分析

采用 SDTQ600 同步热分析仪在 0~1400°C 对钽液进行 DSC-TG 分析. 试验升温速率为 20 °C/min,采用流动氩气保护. 试验完毕后,发现装有钽液的小铂金坩埚内有白色固体物质.

利用 3014 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对反应容器壁上的白色粉末以及含钽树脂经不同温度处理后的物质及经 1400° CDSC-TG 分析后的残留物进行物相分析. 利用 JSM-5600L 扫描电镜对上述物质进行 SEM 形貌观察.

表 1 呋喃树脂的性能指标

Table 1 Properties of furan resin

| Brand | Free formaldehyde/wt% | Solid content/wt% | Nitrogen content/wt% | Viscosity(25°C) $\eta/\text{Pa}\cdot\text{s}^{-1}$ |
|---|-----------------------|-------------------|----------------------|--|
| Furfuralcohol modified urea-formaldehyde | 5 | 75 | 13.5 | 40-80 |

3 实验结果与分析

3.1 含钽树脂热处理后成分与形貌分析

含钽树脂不同温度热处理后成分分析见图 1, 形貌观察见图 2.

溶液壁上白色粉末和含钽树脂 100、300 及 500°C 热处理后的 XRD 图谱见图 1(a), 从图 1(a) 可以看出, 其物相均为 TaO_2F , 且其峰形随热处理温度的升高而变尖锐. 白色粉末的 SEM 形貌观察 (图 2(a)) 表明其是由尺寸远 $< 1\mu\text{m}$ 的细小颗粒组成, 且这些接近纳米级的细小颗粒团聚在一起. 可见, 由于 Ta 粉溶于 HF 放热其生成的 TaF_5 (见反应 (1)) 少量发生水解而生成纳米级粒子 TaO_2F (反应 (2)). 图 1(a) 中 TaO_2F 的峰形随热处理温度的升高而变尖锐说明随着热处理温度的升高, 水解生成的 TaO_2F 晶化程度升高, SEM 形貌照片图 2(b) 和 2(c) 中晶棱的愈趋明显也证实了热处理温度升高使得 TaO_2F 晶化程度升高, 同时还发现 TaO_2F 的晶体尺寸有随热处理温度升高而长大的趋势.

含钽树脂 700 和 900°C 热处理后的 XRD 图谱见图 1(b). 700°C 热处理后的物相为主要相 TaO_2F 外和少量 Ta_2O_5 . 其 SEM 形貌 (图 2(a)) 显示有白

色四方柱体状物质交错生成, 成分为 Ta_2O_5 ^[14]. 结合前面 100~500°C 的 XRD 衍射分析结果, 可确定新相 Ta_2O_5 是由 TaO_2F 转变而来. 900°C 热处理后 TaO_2F 已全部转变为 Ta_2O_5 . 文献 [15] 介绍在 500~700°C 温度区间, TaO_2F 与水蒸气能以式 (3) 模式反应, 但速度较慢, 而在 700°C 以上, TaO_2F 与水蒸气可以反应 (4) 模式以较快速度进行. 本试验中由于钽液与树脂中均含少量水, 热处理过程中真空感应炉中会有少量水气存在. 所以存在反应 (3) 与 (4) 发生的必要条件, 700°C 热处理时可推断有上述 TaO_2F 的水解反应发生.

图 1(c) 含钽树脂 1000°C 热处理后的 XRD 图谱表明部分 Ta_2O_5 与 C 发生还原-化合反应生成了 TaC 式 (5), 热力学计算反应 (5) 式的生成温度为 1109°C^[13], 由于本研究中 Ta_2O_5 和炭均为刚生成的新相, 活性较高, 所以有反应 (5) 发生, 但由于热处理温度不够高, 所以残余少部分尚未转化的 Ta_2O_5 . 图 1(d) 1400°C 热处理后的 XRD 图谱表明 Ta_2O_5 已全部转变生成了 TaC. 其 SEM 形貌 (图 2(e)) 呈现明显的条纹状的两相, 这种条纹状形貌与树脂的炭化呈流线型有关. 高倍观察 (图 2(f)) 发现生成的 TaC 颗粒细小, 尺寸大都 $< 1\mu\text{m}$.

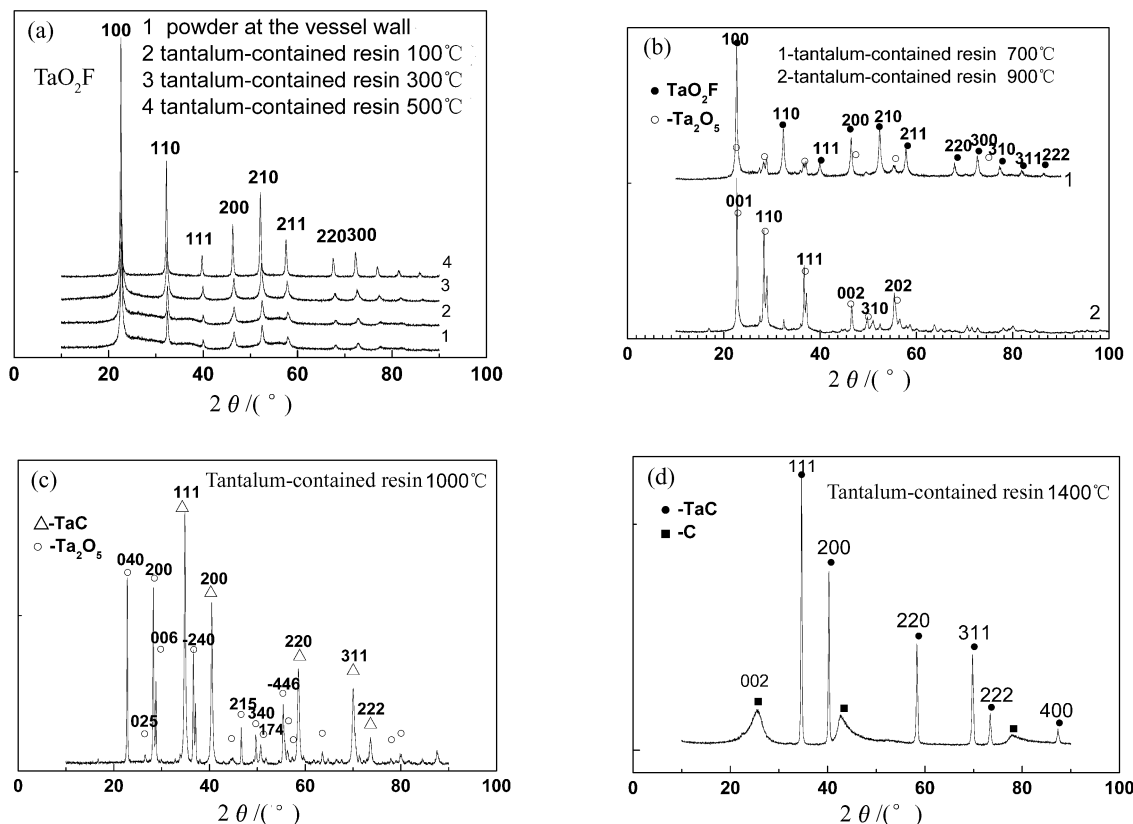


图 1 不同温度热处理后含钽树脂的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of tantalum-contained resin after heat-treated at various temperatures

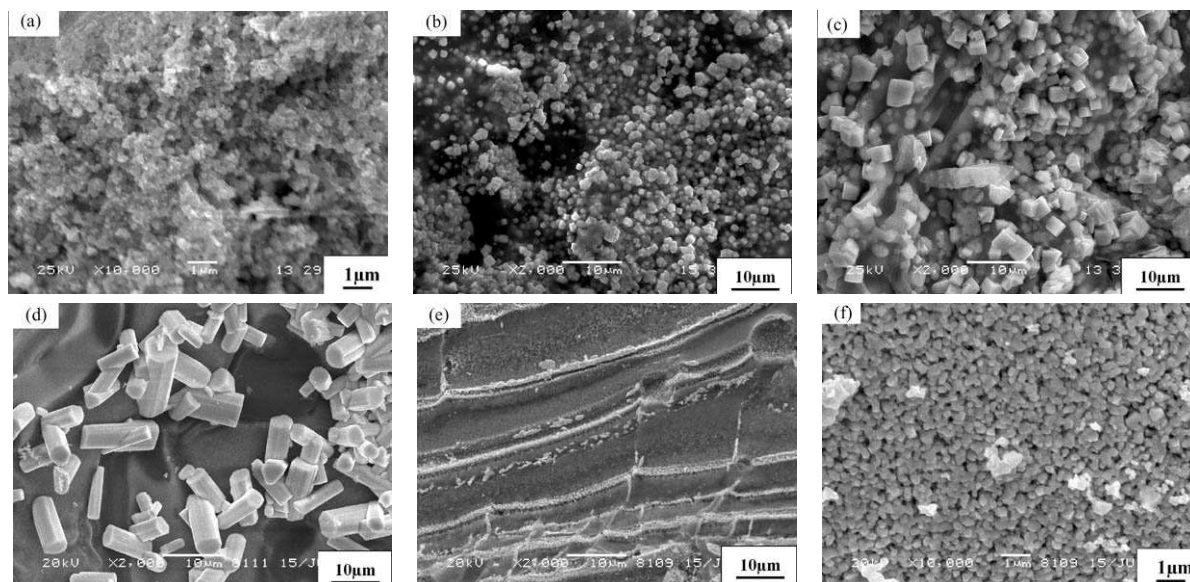
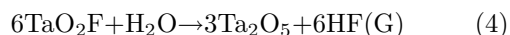
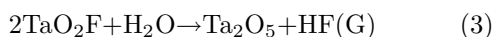
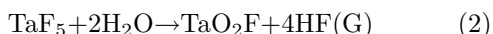
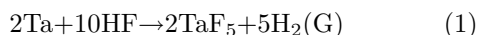


图2 不同温度热处理后含钽树脂的 SEM 形貌

Fig. 2 SEM morphologies of tantalum-contained resin heat-treated at various temperatures

(a) Without heat-treatment; (b) 300°C; (c) 500°C; (d) 700°C; (e),(f) 1400°C



对与含钽树脂同炉 1400°C 热处理的 CVI 炭也进行了物相分析与形貌观察, 其结果分别见图 3(a) 和 3(b). 图 3(a) 表明 CVI 炭表面有 TaC 生成. 图 3(b) SEM 形貌观察发现 TaC 以白色的颗粒聚集成团, 与含钽树脂转变生成的 TaC 颗粒 (图 2(f)) 尺寸相近, 可推测其生成机制类似.

综上可推断, 由于 TaF_5 是一种路易斯强酸, 含钽树脂中 TaF_5 溶液是作为呋喃树脂的固化剂起作用, 显著降低呋喃树脂的固化温度, 100°C 低温热处理树脂便固化, 固化后含钽树脂中的 Ta 主要以 TaO_2F 晶体存在于树脂中. 低于 500°C 热处理 TaO_2F 晶体只发生晶化与长大, 500°C 以上在有水蒸气存在的条件下, TaO_2F 水解生成 Ta_2O_5 , 700°C 以上水解反应快速发生, 此后, 随热处理温度的继续升高, Ta_2O_5 与 C 还原化合生成 TaC. 而树脂在热处理过程中主要发生炭化, 并放出 H_2 、 H_2O 、 CO 等小分子. 1400°C 热处理时还发现有部分钽挥发, 挥发的钽与同炉中的其他炭反应生成了 TaC.

3.2 钽液的 DSC-TG 分析

为揭示上述含钽树脂热处理过程中钽的损失机理, 对钽液在 0~1400°C 流动氩气保护氛下进行

DSC-TG 分析, 并对钽液 DSC-TG 试验后物质的成分与形貌分别进行了 XRD 分析与 SEM 观察.

图 4 为钽液的 DSC-TG 分析结果. 从图 4 可以

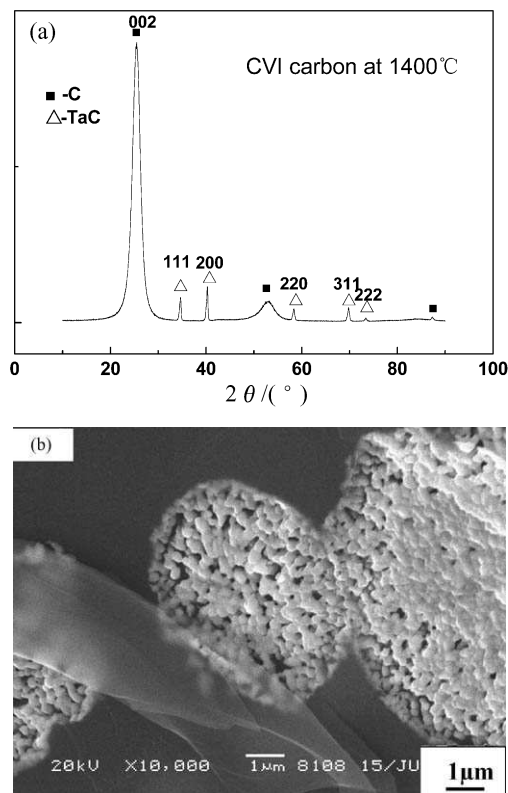


图3 与含钽树脂同炉 1400°C 热处理 CVI 碳的 XRD 图谱与 SEM 形貌

Fig. 3 XRD pattern (a) and SEM morphology (b) of CVI carbon at the same furnace with tantalum-contained resin heat-treated at 1400°C

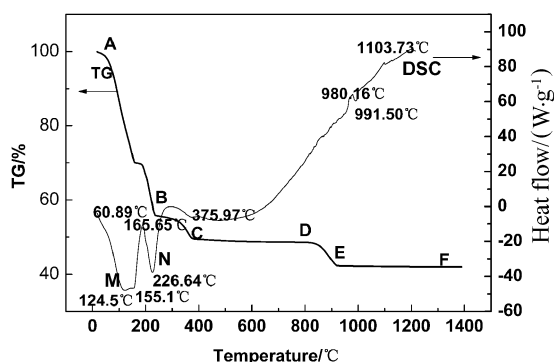


图4 钽液的 DSC-TG 分析结果

Fig. 4 DSC-TG results of tantalum-contained solution from 0 to 1400°C

看出,钽液的 TG 曲线大致可分为 AB、BC、CD、DE 和 EF 5 个阶段. 钽液的失重主要发生在三个阶段. 第一阶段也是主要阶段在 AB 段(室温~240°C), 失重占 44.33%; 其次发生在 BC 段(240~380°C), 失重 6%; 最后是在 DE 段(800~900°C), 失重占 6.54%.

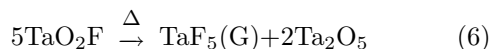
下面结合前节中不同温度热处理后含钽树脂的成分分析对钽液 TG 曲线上不同温度区的反应进行分析.

B 段(从室温~240°C): 较低温度热处理时, 首先多余 HF 挥发, 然后 TaF₅ 水解, 具体反应方程见 (3) 式, 此反应以气体 HF 形式损失 25.64% 的质量, 接着 H₂O 挥发. 同时从 DSC 曲线上可发现有吸热峰 M.

BC 段(240~380°C): 由于升温速率快(20°C/s), 而 TaF₅ 的沸点温度较低(229°C), 所以有少量 TaF₅ 来不及水解就气化, 推断此 6% 的失重即是来不及水解的 TaF₅ 含量.

CD 段(380~800°C): 没有明显的化学反应发生, TaO₂F 稳定存在.

DE 段(800~900°C): 试样发生了 6% 的失重. 文献 [17] 报道在 500°C 以上的无水氧气气氛下, TaO₂F 可能以 TaF₅ 的形式损失部分钽. 由于差热-热失重实验是在流动氩气中进行, BC 段挥发的水蒸气早被排出, 所以可推断在温度达到 800°C 以后, TaO₂F 发生了如下的分解反应.



EF 段(900~1400°C): 没有明显化学反应发生.

图 5 为钽液 DSC-TG 试验后的 XRD 图谱与 SEM 形貌, XRD 图谱(图 5(a))证实铂金坩埚内钽液 1400°C 处理后转变成白色物质 Ta₂O₅, 这正与前面的分析反应 (6) 式的生成物相符. 而且, Ta₂O₅

的形貌(图 5(b))与含钽树脂 700°C 热处理的形貌(图 2(d))类似, 白色柱状体物质交错生成, 部分柱状体端面还可看到明显的孔洞. 这是否是由 TaF₅ 气体排出后留下的孔洞尚无法证明.

上述反应推断正好可以解释上节中与含钽树脂 1400°C 同炉处理的 CVI 炭转变生成 TaC 的机理. 在 800~900°C TaO₂F 分解生成的 TaF₅ 挥发, 挥发的 TaF₅ 或部分被带走的 TaO₂F 被吸附在 CVI 炭上, 同时连续发生水解反应 (2) 和 (3) 或 (3), 温度继续升高, Ta₂O₅ 与 C 发生还原化合反应 (5) 生成细颗粒的 TaC.

如要控制钽液热处理时钽的挥发损失, 可通过控制 BC 段和 DE 段的失重来实现. BC 段是来不及水解的 TaF₅ 挥发所致, 所以要降低此阶段的钽损失, 可通过延长 AB 段, 提供充足的时间让 TaF₅ 完全水解. DE 段的损失可通过热处理(500~800°C)时通水蒸气使 TaO₂F 水解成 Ta₂O₅ 而避免 TaO₂F 的分解.

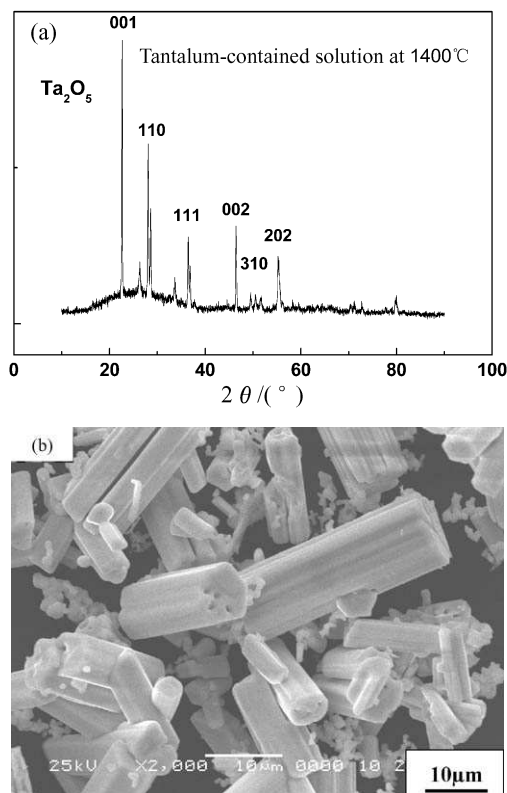


图5 钽液 DSC-TG(0~1400°C) 试验后的 XRD 图谱 (a) 与 SEM 形貌 (b)

Fig. 5 XRD pattern (a) and SEM morphology (b) of tantalum-contained solution after DSC-TG test from 0 to 1400°C

4 讨论

含钽树脂中 TaF_5 溶液作为呋喃树脂的固化剂起作用, 固化后含钽树脂中的 Ta 主要以 TaO_2F 晶体存在于树脂中.

低于 500°C 热处理 TaO_2F 晶体只发生晶化, 而固化的呋喃树脂发生热解炭化反应.

在无保护气氛条件下的真空中热处理时, 由于树脂炭化和溶液本身的水分挥发, 炉内有少量水蒸气存在, 含钽树脂中的少量 TaO_2F 会发生如式 (3)、(4) 的水解反应. 由于真空感应炉中的水气有限, TaO_2F 并未完全水解成 Ta_2O_5 , 当温度升高到 800°C 以上, 没有水解或来不及水解的 TaO_2F 分解, 导致部分 Ta 以 TaF_5 气体挥发.

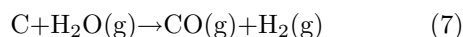
热处理温度升高到 1000°C , 水解与分解生成的 Ta_2O_5 与 C 还原化合生成 TaC. 同时分解的 TaF_5 气体被炭 (包括树脂炭与同炉处理的其他炭) 所吸附并发生水解反应而转变成 Ta_2O_5 , Ta_2O_5 与 C 继续发生前述还原化合反应而生成 TaC.

要降低含钽树脂中的损失, 需控制 Ta 以 TaF_5 的形式挥发. 可通过以下二种方法实现:

1. 控制室温 $\sim 100^\circ\text{C}$ 的升温速率, 以便 TaF_5 充分完全水解, TaF_5 的完全水解能消除 BC 段的失重.

2. 据专利^[19]介绍, 在 $150\sim 500^\circ\text{C}$ 温度区间, 通无水氨, 使得 F^- 与 NH_4^+ 结合成 NH_4F , 从而避免以 TaF_5 的气体损失与 TaO_2F 的分解反应造成的 Ta 的损失.

而前节讨论的热处理 ($500\sim 800^\circ\text{C}$) 时通水蒸气使 TaO_2F 水解成 Ta_2O_5 而控制钽液损失方法不宜采用. 因为含钽树脂热处理时树脂炭化生成炭, 而通水蒸气会导致炭与水蒸气发生水煤气反应 (7) 而造成炭的损失.



5 结论

1. 含钽树脂中 TaF_5 溶液作为呋喃树脂的固化剂起作用, 固化后含钽树脂中的 Ta 主要以 TaO_2F 晶体存在于树脂中.

2. 真空感应炉热处理含钽树脂, TaO_2F 部分会高温水解生成 Ta_2O_5 , 部分分解为 TaF_5 气体和 Ta_2O_5 . 同时, 树脂炭化, 随热处理温度升高, Ta_2O_5 与 C 还原化合生成 TaC. 挥发的 TaF_5 气体被其他炭吸附也发生前述水解及与 C 还原化合反应生成细颗粒 TaC.

3. 可通过长时间低温处理 (室温 $\sim 100^\circ\text{C}$) 和通无水氨 ($150\sim 500^\circ\text{C}$) 来控制含钽树脂热处理时钽的损失.

参考文献

- [1] Paulmier T, Balat-Pichelin M, Quéau D. Le. *Applied Surface Science*, 2005, **243**: 376–393.
- [2] Kim C, Gottstein G, Grummon D S. *Acta Metallurgica et Materialia*, 1994, **42** (7): 2291–2301.
- [3] 卢嘉德. 固体火箭技术, 2001, **24** (1): 46–52.
- [4] Choury J J. *AIAA paper*, 1976. 609.
- [5] 黄海明, 杜善义, 施惠基. 复合材料学报, 2003, **20** (3): 13–16.
- [6] Tsutsumoto T. *Thin Solid Films*, 1998, **317**: 371–375.
- [7] Rubinshtein A, Shneck R, Danon A, et al. *Materials Science and Engineering*, 2001, **A302** (1): 128–134.
- [8] Teghil R, D'Alessio L, Maria G D, et al. *Applied Surface Science*, 1995, **86**: 190–195.
- [9] 崔红, 苏君明, 李瑞珍, 等. 西北工业大学学报, 2000, **18** (4): 669–673.
- [10] 崔红, 李瑞珍, 苏君明, 等. 固体火箭技术, 2001, **24** (3): 63–67.
- [11] 王俊山, 党嘉立. 宇航材料工艺, 2001, **3** (6): 34–39.
- [12] 王俊山, 李仲平, 敖明, 等. 新型炭材料, 2005, **20** (2): 97–102.
- [13] 闫志巧, 熊翔, 肖鹏, 等 (YAN Zhi-Qiao, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20** (5): 1195–1200.
- [14] 闫志巧, 熊翔, 肖鹏, 等. 中国有色金属学报, 2005, **15** (10): 1538–1543.
- [15] 何万年, 何思郑, 王向东, 等. 新疆有色金属, 1998, (2): 36–42.
- [16] л ю т и н А.В.Е, г к о р щ у Н О В В. 著. 马福康, 邱向东, 等译. 铌与钽. 长沙: 中南工业大学出版社, 1997. 9–10.
- [17] 相华, 徐永东, 张立同, 等 (XIANG Hua, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2006, **21** (4): 893–898.
- [18] Frevel L K, Rinn H W. *Acta Cryst.*, 1956, **9**: 626–627.
- [19] Gibson J, Gibson M G. Production of carbon fiber-tantalum carbide composites. US 4278729.1981.