

C/C-ZrC 复合材料的微观结构和力学性能研究

沈学涛^{1,2}, 李 伟¹, 李克智²

(1. 西安交通大学 前沿科学技术研究院, 西安 710054; 2. 西北工业大学 材料学院, 西安 710072)

摘 要: 采用 ZrOCl_2 溶液浸渍法把锆化合物引入碳纤维预制体, 经热处理、热梯度化学气相渗透致密化和高温石墨化工艺制备了 C/C-ZrC 复合材料。性能测试结果表明, C/C 复合材料的弯曲强度和模量随 ZrC 含量的增加而增大, ZrC 含量为 12.08wt% 时, 其强度和模量分别为 42.5 MPa 和 9.6 GPa, 比未改性试样分别提高了 70.0% 和 43.3%。基体中结合较弱的微米级 ZrC 颗粒的存在不利于碳基体强度的提高, 但其对材料最终性能的影响是次要的, 碳基体中亚微米/纳米级 ZrC 颗粒的存在和良好的 ZrC-C 界面结合, 提高了碳基体的强度和模量, 进而提高了复合材料的最终性能。

关 键 词: C/C 复合材料; ZrC; 力学性能

中图分类号: TB332 文献标识码: A

Microstructure and Mechanical Properties of C/C-ZrC Composites

SHEN Xue-Tao^{1,2}, LI Wei¹, LI Ke-Zhi²

(1. Frontier Institute of Science and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710054, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: C/C-ZrC composites were obtained by subsequent steps: immersing carbon felts into ZrOCl_2 aqueous solution, heat treatment, densification by thermal gradient chemical vapor infiltration with methane gas and graphitization. Three-point bending tests were performed to evaluate the mechanical properties of the composites. The results show that the flexural strength and elastic modulus increase with increasing ZrC contents. Carbon/carbon (C/C) composites containing 12.08wt% ZrC achieve a flexural strength of 42.5 MPa and a modulus of 9.6 GPa, increasing by 70.0% and 43.3%, respectively, as comparison with the flexural strength and modulus of C/C composites. Micro-size ZrC particles with weak anchoring strength between them are unfavorable to the strength of carbon matrices, but they are not the main determinant of the strength of the composites. Submicro- and nano-size ZrC particles in carbon matrices owning good interface anchoring strength with carbon matrices can enhance the strength and elastic modulus of carbon matrices, improving the final mechanical properties of the composites.

Key words: carbon/carbon composites; ZrC; mechanical properties

固体火箭发动机(SRM)结构简单, 具有机动、可靠、易于维护等一系列优点, 主要作为各种导弹和运载火箭的动力装置^[1]。SRM 是非冷却式的, 工作过程中喉衬所遭受烧蚀环境最为恶劣, 喉衬材料不

仅要承受高温、高压、高速燃气的热负荷和机械冲击, 还要经受化学腐蚀^[1-2]。碳/碳(C/C)复合材料具有低的密度, 低的热膨胀系数, 高的比强度/模量, 抗烧蚀等一系列优异性能^[3]。自 20 世纪 70 年代以

收稿日期: 2014-09-05; 收到修改稿日期: 2014-12-19

基金项目: 中国博士后科学基金(2012M521762); 国家自然科学基金(51402181)

China Postdoctoral Science Foundation (2012M521762); National Natural Science Foundation of China (51402181)

作者简介: 沈学涛(1981-), 男, 博士. E-mail: shenxt@163.com

通讯作者: 李克智, 教授. E-mail: likezhi@nwpu.edu.cn

来, 该材料应用于 SRM 喉衬极大的提高了 SRM 冲质比和可靠性, 其被认为是目前最理想的喉衬材料^[4-5]。随着高能推进剂的应用和 SRM 总体对喷管轻质、高效、高冲质比、高可靠性的苛刻要求, 对喉衬材料的抗烧蚀性能提出了更高要求。

把超高温陶瓷(UHTCs)引入 C/C 复合材料成为提高该材料抗烧蚀性能的关键技术^[5]。为此研究人员发明了多种把 UHTCs 引入 C/C 复合材料的方法, 主要有: 热压法^[6-7]、粉末料浆浸渍法^[8]、反应熔体浸渍法(RMI)^[9-11]、聚合物浸渍裂解法(PIP)^[12-14]和难熔金属无机盐溶液浸渍法^[15-18]等。热压法不能制备形状复杂的产品, 且对纤维损伤大; 粉末料浆浸渍法引入的 UHTCs 颗粒的均匀性难以控制; 相比于 RMI 法的熔融金属液和 PIP 法的高温裂解先驱体, 难熔金属无机盐溶液浸渍法采用无机盐的水/醇溶液, 浸渍工艺在常温下进行, 无需多个循环, 成本大幅度降低, 同时浸渍过程无有毒气体产生, 工艺容易控制。采用此方法制备的 C/C-ZrC^[15]和 C/C-HfC^[16]复合材料具有优异的抗烧蚀性能, 仅有的对 C/C-HfC 复合材料力学性能的研究结果^[17-18]表明材料的力学性能随 HfC 含量的增加而降低, 然而并未进一步研究材料性能降低的原因。目前对采用此方法制备的 C/C-ZrC 复合材料的力学性能研究尚未见报道。

本研究采用 ZrOCl_2 溶液浸渍法结合热梯度化学气相渗透(TCVD)和高温石墨化工艺制备了不同 ZrC 含量的 C/C-ZrC 复合材料, 研究了 ZrC 对 C/C 复合材料力学性能的影响规律, 通过对材料微观结构和弯曲性能的分析, 研究了 ZrC 对纤维-基体界面性能及碳基体性能的影响, 并揭示了 ZrC 的作用机制。

1 实验方法

1.1 原材料

碳纤维预制体为针刺整体炭毡(江苏天鸟高新技术股份有限公司), 由碳纤维无纬布和网胎交叉叠层穿刺形成, 其表观密度为 $\sim 0.20 \text{ g/cm}^3$, 碳纤维的体积分数为 $\sim 10\%$; 甲烷(来源于城市管道天然气); 氧氯化锆($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 高纯氮气(纯度 $\geq 99.999\text{vol}\%$); 高纯氩气(纯度 $\geq 99.999\text{vol}\%$)。

1.2 材料制备

首先把一定质量的炭毡在特定浓度的氧氯化锆水溶液中浸渍, 于浸渍液中保持 8~10 h 后取出, 于

烘箱中 $100\sim 150^\circ\text{C}$ 条件下烘干, 把烘干的含锆炭毡在氮气气氛下 $500\sim 600^\circ\text{C}$ 热处理 1 h, 使 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 转变为 ZrO_2 。对含 ZrO_2 的炭毡称重后, 以甲烷为碳源进行 TCVD 致密化, 最后在高纯氩气保护下进行 2500°C 石墨化处理, 随炉冷却后称重, 计算 ZrC 在 C/C 复合材料中的含量, 详细的工艺及计算过程见文献^[15]。所制备复合材料的最终密度和 ZrC 含量见表 1。

表 1 试样密度和 ZrC 含量
Table 1 Density and ZrC content of the samples

Samples	Content of ZrC/ wt%	Sample density/ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
ZrC-wt-0	0	1.79
ZrC-wt-3.24	3.24	1.80
ZrC-wt-5.04	5.04	1.82
ZrC-wt-12.08	12.08	1.82

1.3 力学性能测试

将 C/C-ZrC 复合材料坯件沿碳纤维铺层方向(平行于纤维方向, XY 平面)机械加工成 $55 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ 长方体试样, 进行弯曲性能测试(得到弯曲强度和弹性模量), 断裂韧性测试试样是在此长方体试样上开一个宽 0.2 mm 深 2 mm 的切口。采用三点弯曲法, 在微机控制电子万能试验机(设备型号 CMT5304-30KN, 深圳市新三思材料检测有限公司)上测试材料的弯曲力学性能, 每种复合材料试样为 10 个。测试条件: 跨距为 40 mm , 跨距与跨度比为 10, 加载速度为 0.2 mm/min , 同时记录载荷-位移曲线。断裂韧性(K_{IC})按式(1)和(2)计算。

$$K_{\text{IC}} = \frac{0.316 \times (P_{\text{IC}} \cdot L)}{hb^{\frac{3}{2}}} \cdot F(\alpha) \quad (1)$$

其中 $F(\alpha)$ 的具体形式为:

$$F(\alpha) = \frac{3\alpha^{\frac{1}{2}}[1.99 - \alpha(1 - \alpha)(2.15 - 3.93\alpha + 2.72\alpha^2)]}{2(1 + 2\alpha)(1 - \alpha)^{\frac{3}{2}}} \quad (2)$$

式中 P_{IC} —断裂的最大载荷, N; L —跨距, mm; b —试样宽度, mm; h —试样厚度, mm; α —试样切开深度与试样宽度(b)之比。

1.4 材料表征

采用 χ 'Pert Pro MPD 型 X 射线衍射(XRD)仪分析材料的物相组成, 采用 JSM-6460 和 SUPRA55 型场发射扫描电子显微镜(SEM)观察材料的微观形貌, 并借助扫描电镜附件 X 射线能谱(EDX)仪对材料进行元素分析, 用 JEOL-2100F 场发射透射电子显微镜(TEM)观察和分析材料的微观结构。

2 结果与讨论

2.1 材料微观结构和形貌

TCVI 致密化前后锆化合物都是以单斜相 ZrO_2 和少量的四方相 ZrO_2 的形式存在(图 1), 说明在 TCVI 致密化过程中热解碳没有和 ZrO_2 发生反应。结合 SEM 图片可知, 整体上 ZrO_2 在炭毡中的分布比较均匀(图 2(a)), 但纤维密集的地方 ZrO_2 的含量会偏高(图 2(b)), 而且含 ZrO_2 炭毡致密化后(C/C- ZrO_2 复合材料)仍然保持着这种分布特点(图 2(c))。这些特征是与锆化合物的引入方式及炭毡的微观结构密切相关的, 锆化合物的引入主要靠炭毡中微孔的毛细管力对氧氯化锆溶液的吸附作用, 炭毡中碳纤维交叉形成微孔的不同造成对锆化合物吸附量的不同。由拉普拉斯公式(式 3)可知, 毛细管力和液体的表面张力成正比, 和毛细管半径成反比。造成 ZrO_2 在纤维密集区域聚集量偏高的原因如下: 在纤维密集区域, 纤维交错形成的孔隙较小(毛细管半径小)从而具有较大的毛细管力, 氧氯化锆溶液容易在这些区域附着, 最终造成这些区域 ZrO_2 含量偏高。由图 2(c)可知, 这些 ZrO_2 颗粒尺寸主要位于微米级尺度, 然而从进一步的放大照片(图 2(d))

来看, 这些微米级颗粒聚集体主要由纳米 ZrO_2 (数量上~40%)和少部分微米级/亚微米级尺度粒子组成, 而且 ZrO_2 在纤维附近的含量偏高。

$$\Delta P_{\max} = 2\sigma/R \quad (3)$$

式中 ΔP_{\max} - 毛细管力; σ - 液体的表面张力; R - 毛细管半径。

图 3 是 C/C- ZrO_2 复合材料石墨化后的 XRD 图谱和 SEM 微观形貌图。C/C- ZrO_2 复合材料石墨化前主要由 C 和 ZrO_2 组成(图 1), 石墨化后主要由 C 和 ZrC 组成(图 3(a)), 能谱图(图 3(b))也显示只有 C

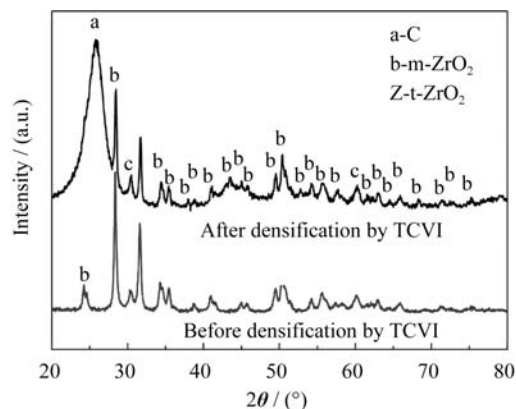


图 1 TCVI 致密化前后含锆炭毡的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of zirconium-containing carbon felt before and after densification by TCVI process

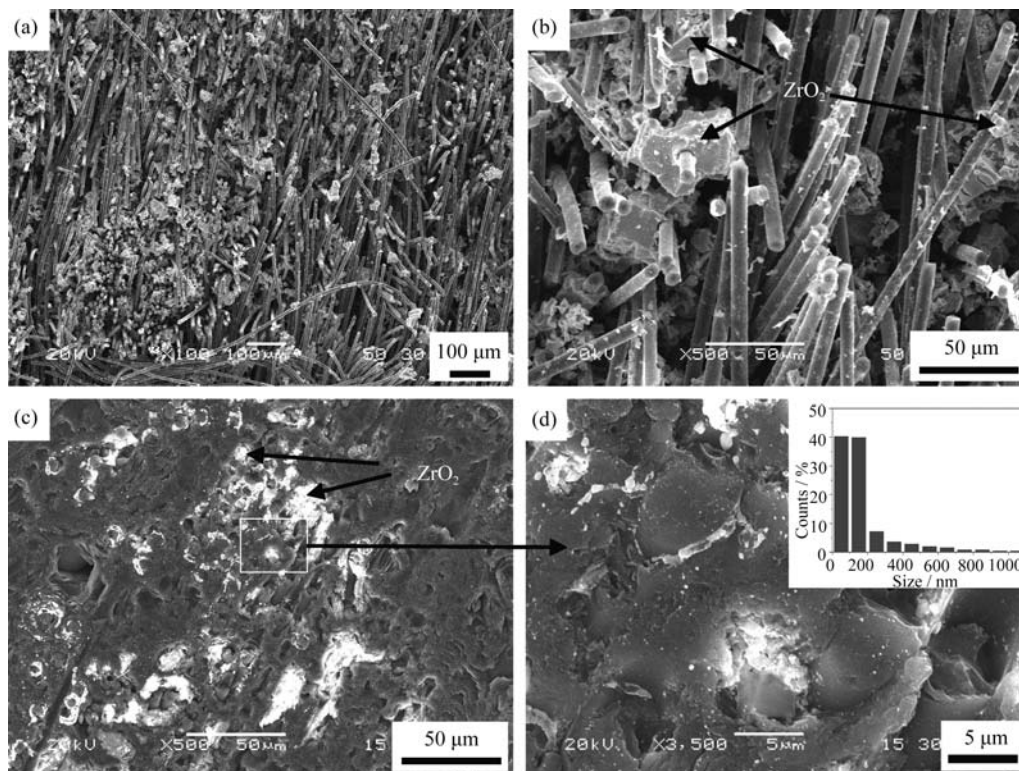


图 2 TCVI 致密化前后含锆炭毡的扫描电镜照片

Fig. 2 SEM images of zirconium-containing carbon felt before (a, b) and after (c, d) densification (inset in d showing ZrO_2 size distribution) by TCVI process

和 Zr 两种元素组成,由此可以推断, C/C-ZrO₂ 复合材料石墨化后所含 ZrO₂ 已完全变成 ZrC, 即 C/C-ZrO₂ 复合材料变成了 C/C-ZrC 复合材料。由背散射电子图像(图 3(b, c))可知, 白色的 ZrC 极易分辨, 宏观上 ZrC 在 C/C 复合材料中的分布比较均匀, 微观上 ZrC 在碳纤维附近的含量要高一些。ZrC 在 C/C 复合材料中主要以微米/亚微米级和纳米级颗粒形式存在(图 3(d)), 这和其石墨化前 ZrO₂ 在 C/C 复合材料中的颗粒度分布是一致的。只不过石墨化前 ZrO₂ 容易和热解碳分辨(图 2(c)), 而石墨化后由 ZrO₂ 形成的 ZrC 不易和热解碳辨别(图 3(e)), 只有在更高的放大倍数(图 3(f))下才能观察到, 这主要

是 ZrO₂ 和 ZrC 的电导性不同造成的。

图 4 是 C/C-ZrC 复合材料的 TEM 照片。由低倍照片可以发现, 碳纤维和基体的界面间有很多孔洞(图 4(a))。对比纤维-基体界面的 SEM 照片(图 3(f))发现, 纤维和基体之间是有孔隙的, 说明这些孔洞是材料本身就有的。C/C-ZrC 复合材料的高分辨 TEM(HRTEM)照片进一步显示, 尽管孔隙把碳纤维和基体隔开, 但纤维表面仍附着大量的热解碳(由环状晶格条纹判断, 图 4(c)), 说明孔隙是在纤维-基体界面偏向基体的位置处形成的, 而材料石墨化前纤维-基体界面间是没有孔隙的(图 2(d)), 由此可以推断, 因碳纤维和基体热膨胀系数的差异以

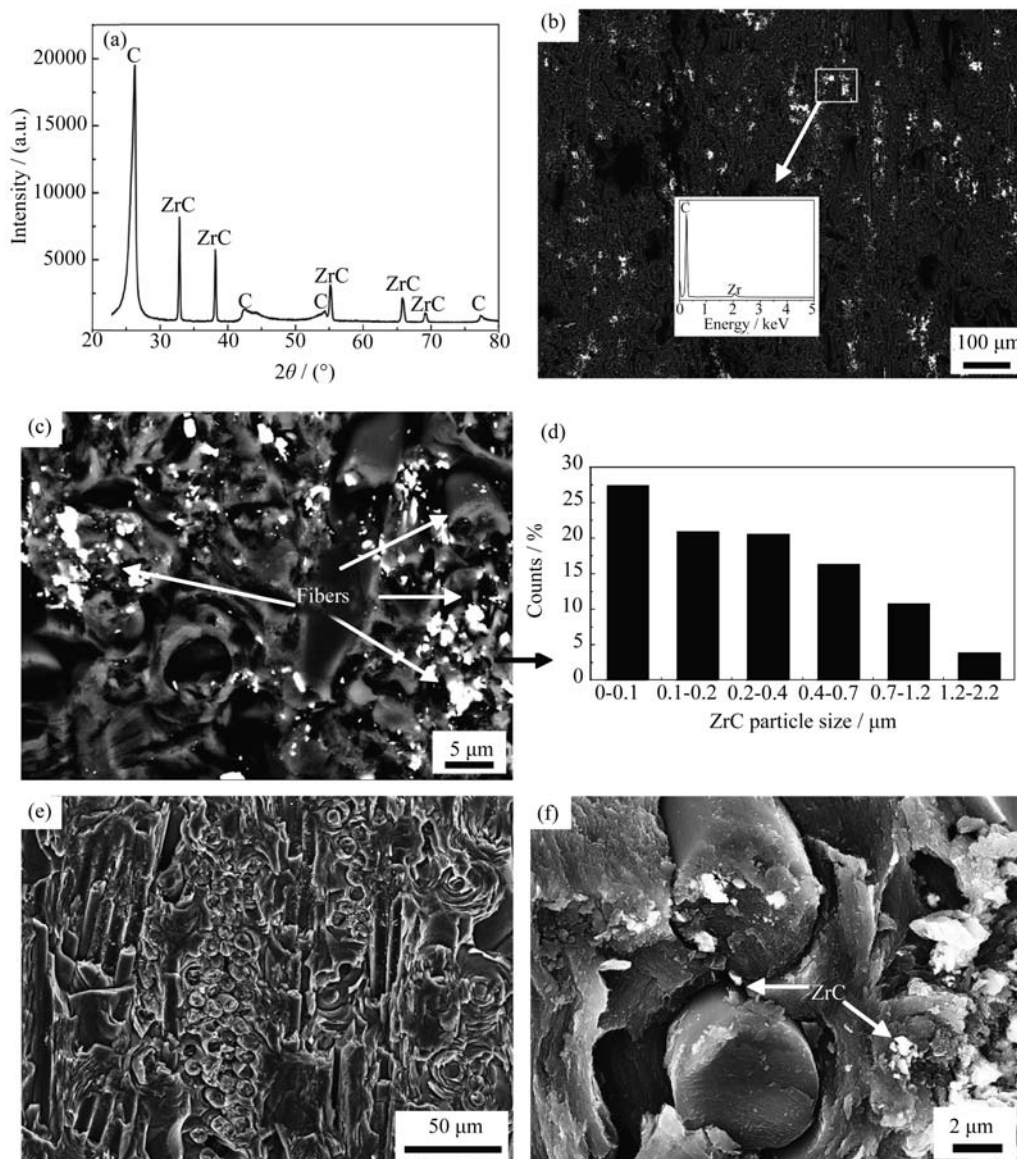


图 3 C/C-ZrO₂ 复合材料石墨化后的 XRD 图谱及微观形貌

Fig. 3 XRD patterns and morphologies of C/C-ZrO₂ composites after graphitization

(a) XRD patterns; (b, c) Backscattered electron images (inset in b shows a EDX pattern); (d) Particle size distribution of ZrC based on Fig. 3(c); (e, f) Secondary electron images

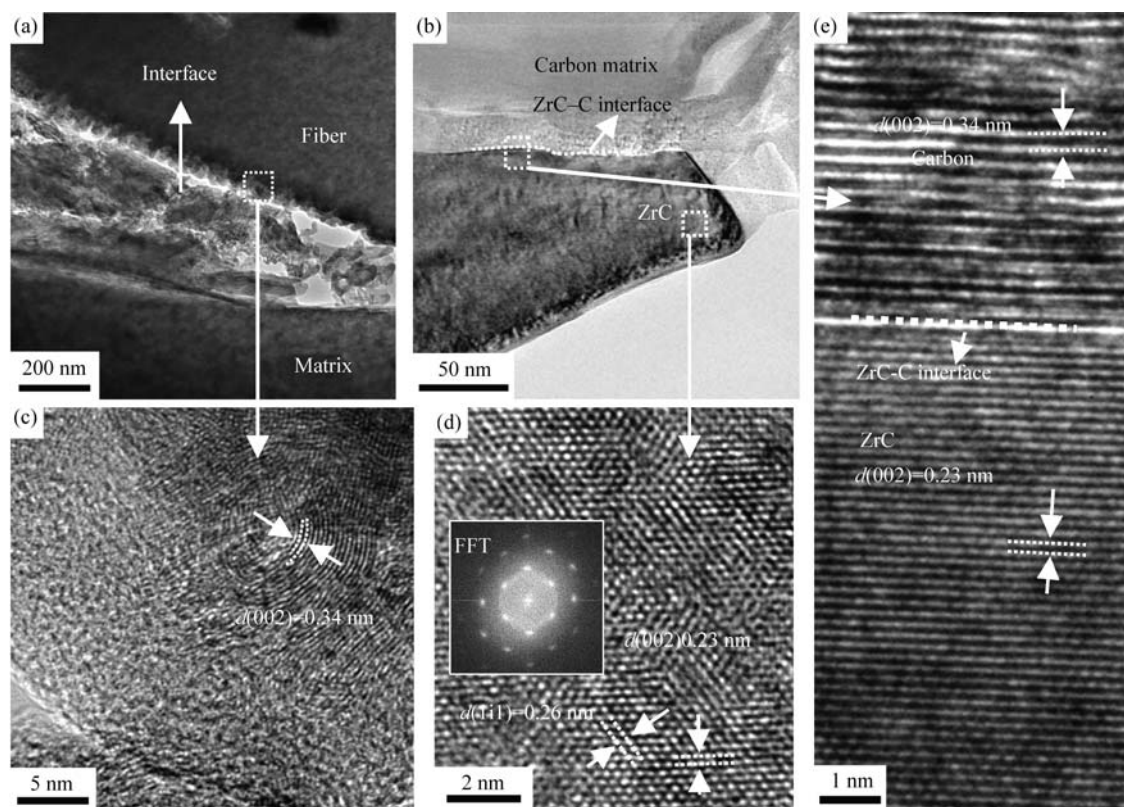


图4 C/C-ZrC 复合材料的透射电镜照片

Fig. 4 TEM images of C/C-ZrC composites

(a) Low magnification image of the fiber-matrix interface; (b) Low magnification image of the ZrC-C interface; (c) HRTEM image of the fiber-matrix interface; (d) HRTEM image of ZrC (inset shows the image of Fast Fourier Transformation, FFT); (e) HRTEM image of the ZrC-C interface

及高温石墨化在材料内部产生热应力^[19], 在纤维和基体界面处形成应力集中, 导致纤维和基体在界面处脱粘形成孔隙从而热应力得以释放^[20-21]。由 ZrC 和热解碳界面的低倍 TEM 照片(图 4(b))可知, ZrC 和热解碳的界面间没有孔隙或裂纹, 由更高倍数的 ZrC 和热解碳的 HRTEM 照片(图 4(d)和(e))得到了 ZrC 和热解碳的晶格结构信息, 而且更进一步证实了 ZrC-热解碳界面是致密的(无孔隙), 说明由 ZrO_2 和热解碳反应生成的 ZrC-C 界面具有良好的结合强度。

2.2 C/C-ZrC 复合材料的弯曲性能

图 5 是 C/C-ZrC 复合材料试样弯曲载荷-位移曲线。位移在 0~0.2 mm 区间时, 弯曲载荷随位移而线性增加, 然后弯曲载荷的增加速率稍微减小(载荷-位移曲线的斜率稍微降低), 载荷达到最大值后出现台阶状下降过程, 最后改性试样弯曲载荷出现近似垂直直线下降, 呈现出脆性断裂的特征。而对于未改性试样, 弯曲载荷达到最大值后缓慢减小, 除在位移 0.25 mm 处发生直线下降外, 整体上表现出“假塑性”断裂的特征。而且曲线线性部分的斜率随着 ZrC 含量的增加也相应增加, 表明 ZrC 的引入增加了材料的弯曲模量。同时随 ZrC 含量增加, 载荷-

位移曲线下的面积也相应增加(试样尺寸和测试条件相同), 材料达到最大载荷时的位移也相应增大, 说明 ZrC 的引入提高了材料的韧性。

C/C-ZrC 复合材料的弯曲强度、模量和断裂韧性如表 2 所示。未改性试样的弯曲强度、模量和断裂韧性分别为 25.0 MPa、6.7 GPa 和 $17.3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 改性后材料的弯曲强度、模量和断裂韧性随着 ZrC 含量的增加都增大, ZrC 含量为 12.08wt%时, 其强

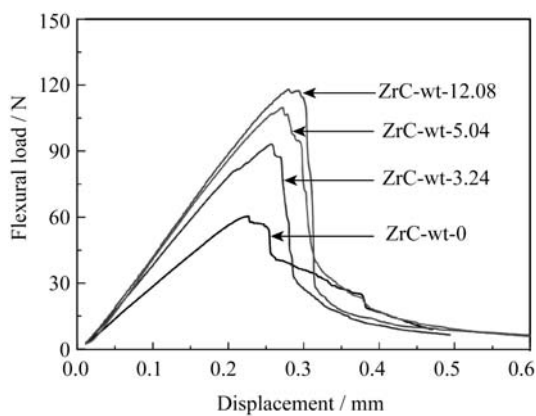


图5 弯曲载荷-位移曲线

Fig. 5 Typical flexural load vs. displacement curves for C/C-ZrC composites

表 2 C/C-ZrC 复合材料的弯曲强度、弹性模量和断裂韧性
Table 2 Flexural strength, elastic modulus and fracture toughness of C/C-ZrC composites

Samples	Flexural strength / MPa	Elastic modulus / GPa	Fracture toughness / (MPa·m ^{1/2})
ZrC-wt-0	25.0	6.7	17.3
ZrC-wt-3.24	38.5	9.2	23.2
ZrC-wt-5.04	40.1	9.3	24.6
ZrC-wt-12.08	42.5	9.6	25.6

度、模量和断裂韧性分别为 42.5 MPa、9.6 GPa 和 25.6 MPa·m^{1/2}，分别比未改性试样高了 70.0%、43.3% 和 48.0%。

2.3 C/C-ZrC 复合材料的弯曲断裂形貌

C/C 复合材料的断裂过程是材料内部产生裂纹、裂纹扩展直至横穿整个试样界面的过程。裂纹扩展一般沿两条途径：一是沿基体方向(垂直于纤维方向)；一是沿界面方向(平行于纤维轴向)。纤维-基体界面结合强度对 C/C 材料的最终强度影响较大，界面是基体和纤维连接的桥梁，通过界面基体将力传递给纤维。界面结合强度分三种情况造成对材料强度不同程度的影响^[22]：(1)纤维-基体是强界面结合，当裂纹沿基体扩展到纤维时，裂纹直接穿过纤维，基体和纤维一起断裂，这种情况下材料能够达到较高的强度，但材料断裂后载荷急速下降，这就是脆性断裂现象；(2)纤维-基体是弱界面结合，裂纹扩展遇到纤维时会改变原来的方向，沿基体-纤维界面扩展，引起纤维和基体的脱粘，直至复合材料发生剪切破坏。但这种情况下基体失去了传递载荷的作用，纤维的作用没有得到充分发挥，复合材料的力学性能很低；(3)纤维-基体界面结合适中，当裂纹扩展到纤维时，一部分能量被界面吸收，引起纤维和基体的脱粘，裂纹前端在应力集中的作用下沿界面方向向前扩展，另一部分能量用于基体裂纹绕过碳纤维后沿原来方向继续扩展。界面脱粘后，随着基体裂纹宽度的增大，纤维从基体中逐渐拔出，纤维与基体之间存在相对滑动，从而产生摩擦剪应力。界面脱粘的长度越长(即裂纹沿界面方向扩展的深度越深)，纤维与基体间产生的摩擦力越大，当摩擦力超过碳纤维的拉伸强度时，将导致纤维断裂。此种情况材料将达到比强界面结合下更高的强度。

图 6 是 C/C-ZrC 复合材料断裂后的扫描电镜照片。未改性试样(图 6(a))断裂表面出现了占多数的纤维和基体平齐区域以及纤维拔出较长的区域，说明未改性 C/C 复合材料试样同时存在强纤维-基体界

面结合以及适中(或者弱)界面结合。改性试样(图 6(b~d))主要以纤维拔出为主，极少存在纤维和基体平齐断裂的形貌，且在 ZrC 含量偏高的纤维密集区域纤维拔出长度更长，纤维表面有 ZrC 颗粒附着，说明改性材料纤维-基体界面结合适中，ZrC 的引入使纤维-基体界面结合减弱。而且改性试样的基体表面出现大量的锯齿状台阶(Zig-zag)形貌，这种形貌表明裂纹在碳基体中有更长的扩展路径，有利于提高材料的韧性^[23]。

为了进一步研究改性材料界面特性的形成原因，采用 1000# SiC 砂纸对 C/C-ZrC 复合材料进行打磨，打磨后的扫描电镜照片如图 7 所示。可以看出，试样在 SiC 颗粒的剪切力作用下，纤维密集区域出现了大量的疏松 ZrC 颗粒、热解碳碎片和孔洞，这对材料强度的提高是不利的，而在 ZrC 含量的纤维稀疏区域未出现这种现象，说明纤维密集区域纤维-基体界面结合较弱。原因如下：热力学计算^[15]表明 1667℃ 以上 ZrO₂ 会和碳发生反应生成 ZrC，石墨化升温过程中温度到达此温度值时 ZrO₂ 和碳开始发生反应，此温度下 ZrC(熔点 3540℃)和 ZrO₂(熔点~2700℃)都未被烧结。而后 ZrC 尽管经过 2500℃ 石墨化处理，但因其较高的熔点仍未被烧结，导致 ZrC 粉末颗粒间结合力较弱，所以 ZrC 含量较高的纤维密集区域纤维-基体界面结合较弱。ZrC-C 界面来源于 ZrO₂ 与热解碳的界面反应，ZrO₂-C 界面由气态碳源在 ZrO₂ 表面沉积形成，因此 ZrC-C 界面是强/适中界面结合。因碳基体是乱层石墨结构，热解碳层间是靠范德华力结合，而不像层内靠共价键结合，所以靠范德华力结合的热解碳层在砂纸剪切力作用下发生层间断裂产生裂纹(图 7)，在弯曲测试中基体会产生锯齿台阶状(Zig-zag)形貌。

复合材料的最终性能由纤维、基体本身的性能及纤维-基体界面结合强度决定^[5]。对于连续纤维增强复合材料来说，在假定纤维、基体性能不变的条件下，纤维-基体界面结合适中，纤维拔出越长，材料的最终性能越好。因 C/C 复合材料与改性材料采用相同的纤维预制体和制备工艺，所不同的就是改性材料基体中引入了高强/高模 ZrC 陶瓷相。假如 ZrC 引入 C/C 复合材料后仅造成纤维-基体界面减弱，由此可引起 C/C 复合材料强度、韧性的提高而模量会降低，而事实上引入 ZrC 后材料的模量也增大(表 2)，由此可以推断，引入 ZrC 后材料最终模量的增加应该是由基体模量的增加引起的，这也说明引入的 ZrC 与基体的结合良好(否则引入的 ZrC 起不到作用，模量不会增加)，若 ZrC 和基体结合良好也

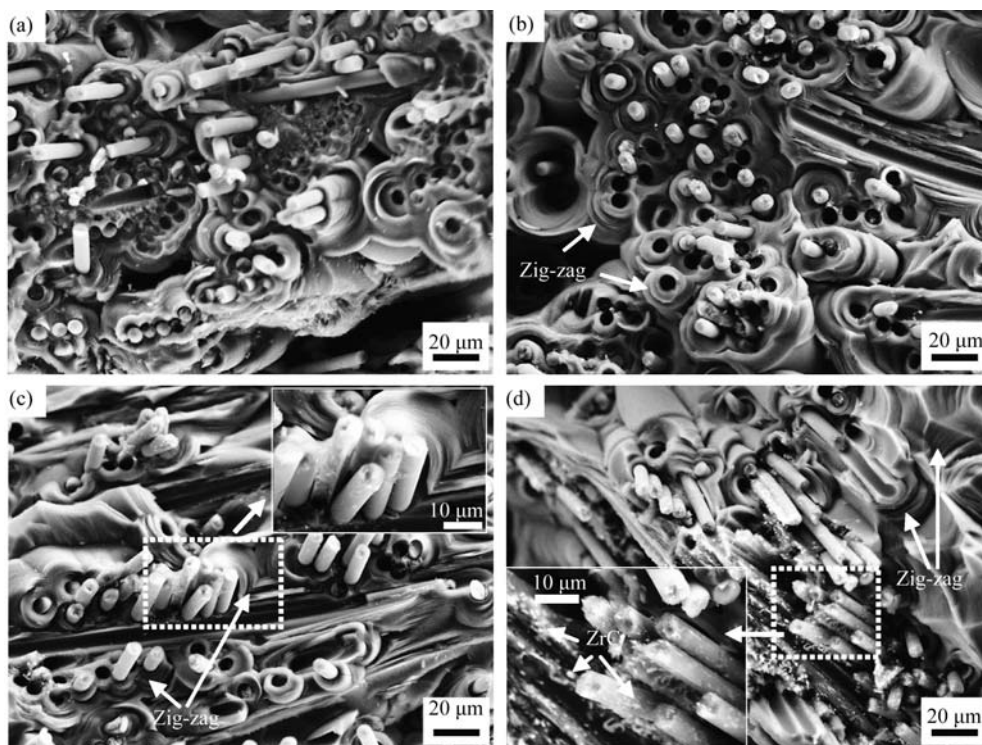


图 6 C/C-ZrC 复合材料试样的断裂形貌

Fig. 6 Fracture morphology of C/C-ZrC composites

(a) ZrC-wt-0; (b) ZrC-wt-3.24; (c) ZrC-wt-5.04; (d) ZrC-wt-12.08

会导致基体强度的增加, 这 and 实际测试数据相符。ZrC 陶瓷相的引入改变了基体及纤维-基体界面的性能, 同时也会改变纤维的性能, 这是因为 ZrC 来源于石墨化过程中 ZrO_2 与碳的反应, ZrO_2 因与碳纤维相接触, 不可避免地 and 碳纤维发生反应, 导致纤维损伤, 强度降低。由此根据实测数据及上述分析结果进一步说明: 在纤维强度有所降低的条件下, 引入的 ZrC 和基体有良好的结合, 提高了基体强度和模量, 进而提高了复合材料的最终性能。

陶瓷基复合材料的力学性能研究结果表明^[5]: 对于颗粒复合材料, 颗粒的强度应尽可能高, 在保证不发生穿透颗粒破坏的前提下应尽可能提高颗粒复合材料的界面结合强度, 材料才能达到更优的综合性能; 颗粒尺寸越小, 强度越高, 要求界面结合强度越高。如果界面结合太弱, 对于以基体为主要承载的颗粒复合材料来说, 颗粒相当于缺陷, 体积分数越高, 强度下降越严重。C/C-ZrC 复合材料中的基体相当于 ZrC 颗粒增强碳基体复合材料, 它的强度和 ZrC 颗粒大小以及 ZrC-C 界面强度有关。图 8 是 C/C-ZrC 复合材料弯曲断裂后碳基体中 ZrC 的形貌图。可以看出: 纳米及亚微米级 ZrC 颗粒镶嵌在碳基体中, 并从基体中突出出来, 而且 ZrC 颗粒与碳基体间没有明显的裂纹和孔隙, 说明 ZrC 和热解碳结合良好, 碳基体在断裂过程中沿着 ZrC-C 基

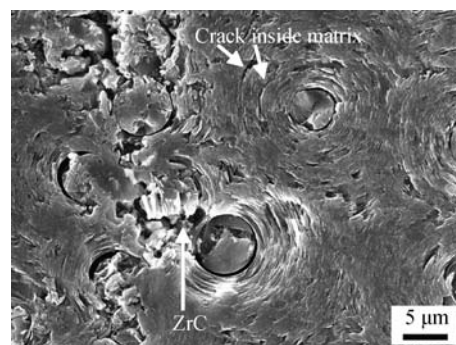


图 7 砂纸打磨后 C/C-ZrC 复合材料的扫描电镜照片

Fig. 7 SEM image of C/C-ZrC composites polished by 1000 grit SiC paper

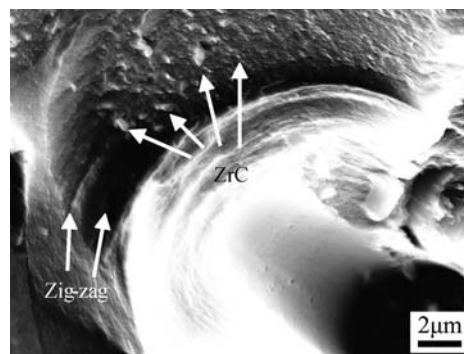


图 8 弯曲断裂后炭基体中的 ZrC 形貌

Fig. 8 Morphology of ZrC in the matrix after three-point bending test

体界面断裂,发生了裂纹偏转,延长了裂纹路径,对提高基体的韧性是有利的;纳米及亚微米级 ZrC 比微米级 ZrC 具有更高的强度和模量,其镶嵌在炭基体中更有利于提高碳基体的强度和模量,为 ZrC 增强碳基体性能的提高进一步提供了证据;同时纤维密集区域微米级 ZrC 颗粒(图 7)的存在对碳基体的强度是不利的,但最终基体和材料的强度都得到了提高,说明其对材料最终性能的影响是次要的,并没有导致材料性能的降低。

3 结论

1) 采用 ZrOCl_2 溶液浸渍法把锆化合物引入碳纤维预制体,经热处理、TCVI 致密化和高温石墨化工艺制备了 C/C-ZrC 复合材料。用三点弯曲法测试了材料的弯曲性能,未改性试样的弯曲强度、模量和断裂韧性分别为 25.0 MPa、6.7 GPa 和 $17.3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$,改性后材料的弯曲强度和模量随 ZrC 含量的增加而增大,ZrC 含量为 12.08wt% 时,其强度、模量和断裂韧性分别为 42.5 MPa、9.6 GPa 和 $25.6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$,比未改性试样分别提高了 70.0%、43.3% 和 48.0%。

2) ZrC 以纳米、亚微米及微米级颗粒的形式镶嵌于纤维-基体界面附近的基体中,与碳基体结合良好,但因 ZrC 颗粒间结合较弱,导致纤维-基体界面结合减弱,在微米级 ZrC 含量较高的纤维密集区域,纤维-基体界面结合进一步降低。

3) 结合较弱的微米级 ZrC 颗粒的存在不利于基体强度的提高,但其对材料最终性能的影响是次要的,碳基体中亚微米/纳米级 ZrC 颗粒的存在和良好的 ZrC-C 界面结合,提高了基体的强度和模量,进而提高了复合材料的最终性能。

参考文献:

- [1] LIN D C, ZHANG D X, CHEN J R. A review of status and prospects of the materials for solid rocket motors. *Aerosp. Mater. Technol.*, 1999(4): 1-5.
- [2] SU J M. Development of C/C composites as nozzle-throat materials. *Carbon Sci. Technol.*, 2001, 11(1): 6-11.
- [3] FITZER E, MANOCHA L M. Carbon reinforcements and carbon/carbon composites. Berlin: Springer, 1998: 250-319.
- [4] BERDOYES M. Snecma Propulsion Solide Advanced Technology SRM Nozzles. History and Future. In: 42nd Joint Propulsion Conference & Exhibit, Sacramento, CA, US 2006, AIAA-2006-4596.
- [5] 张立同,李贺军. 碳基复合材料. 见: 主编 益小苏,杜善义,张立同. 中国材料工程大典 第10卷 复合材料工程. 北京: 化学工业出版社, 2005: 639-679.
- [6] TONG Q F, SHI J L, SONG Y Z, *et al.* Resistance to ablation of pitch derived ZrC/C composites. *Carbon*, 2004, 42(12/13): 2495-2500.
- [7] LI X T, SHI J L, ZHANG G L, *et al.* Effect of ZrB_2 on the ablation properties of carbon composites. *Mater. Lett.*, 2006, 60(7): 892-896.
- [8] TANG S F, DENG J Y, WANG S J, *et al.* Ablation behaviors of ultrahigh temperature ceramic composites. *Mater. Sci. Eng. A*, 2007, 465(1/2): 1-7.
- [9] WANG Y G, ZHU X J, ZHANG L T, *et al.* C/C-SiC-ZrC composites fabricated by reactive melt infiltration with $\text{Si}_{0.87}\text{Zr}_{0.13}$ alloy. *Ceram. Int.*, 2012, 38(5): 4337-4343.
- [10] ZHU Y L, WANG S, LI W, *et al.* Preparation of carbon fiber-reinforced zirconium carbide matrix composites by reactive melt infiltration at relative low temperature. *Scripta Mater.*, 2012, 67(10): 822-825.
- [11] ZENG Y, XIONG X, LI G D, *et al.* Microstructure and ablation behavior of carbon/carbon composites infiltrated with Zr-Ti. *Carbon*, 2013, 54: 300-309.
- [12] WU H T, WEI X, YU S Q, *et al.* Ablation performances of multi-phased C/C-ZrC-SiC ultra-high temperature composites. *J. Inorg. Mater.*, 2011, 26(8): 852-856.
- [13] LI K Z, XIE J, FU Q G, *et al.* Effects of porous C/C density on the densification behavior and ablation property of C/C-ZrC-SiC composites. *Carbon*, 2013, 57: 161-168.
- [14] FENG B, LI H J, ZHANG Y L, *et al.* Effect of SiC/ZrC ratio on the mechanical and ablation properties of C/C-SiC-ZrC composites. *Corros. Sci.*, 2014, 82: 27-35.
- [15] SHEN X T, LI K Z, LI H J, *et al.* The effect of zirconium carbide on ablation of carbon/carbon composites under an oxyacetylene flame. *Corros. Sci.*, 2011, 53(1): 105-112.
- [16] LI C Y, LI K Z, LI H J, *et al.* Ablation resistance and thermal conductivity of carbon/carbon composites containing hafnium carbide. *Corros. Sci.*, 2013, 75: 169-175.
- [17] LI S P, LI K Z, LI H J, *et al.* Effect of HfC on the ablative and mechanical properties of C/C composites. *Mater. Sci. Eng. A*, 2009, 517(1/2): 61-67.
- [18] LI C Y, LI K Z, LI H J, *et al.* Mechanical and thermophysical properties of carbon/carbon composites with hafnium carbide. *Ceram. Int.*, 2013, 39(6): 6769-6776.
- [19] LI W, LI H J, ZHANG S Y, *et al.* Effect of high temperature treatment on the microstructure and mechanical properties of binary layer textured 2D C/C composites. *New Carbon Mater.*, 2011, 26(5): 328-334.
- [20] YU S Q, ZHANG W G. Effect of heat-treatment temperature on mechanical properties of pyrocarbon and C/C composites. *J. Inorg. Mater.*, 2010, 25(3): 315-320.
- [21] CHEN T F, GONG W P, ZHANG H B, *et al.* Influence of heat-treatment on crack initiation in smooth laminar pyrolytic carbon matrix. *Mater. Sci. Eng. Power. Metall.*, 2006, 11(4): 210-213.
- [22] SUN L M, LI H J, ZHANG S Y. Bending fracture behavior of pitch-based C/C composites. *New Carbon Mater.*, 2001, 16(3): 28-31.
- [23] HE Y G, LI K Z, WEI J F, *et al.* Study on the microstructures and mechanical properties of 2 D C/C composites. *J. Inorg. Mater.*, 2010, 25(2): 173-176.