

文章编号: 1000-324X(2006)04-0893-06

液相先驱体转化法制备 TaC 抗烧蚀材料

相 华, 徐永东, 张立同, 成来飞

(西北工业大学超高温结构复合材料国防科技重点实验室, 西安 710072)

摘 要: 报道了一种通过液相先驱体转化制备碳化钽的方法. 用 XRD 分析材料高温处理后的相组成及晶体结构; 用 SEM 观察和表征材料的微观形貌. 随树脂含量的增加, 碳化钽有机先驱体溶液的固化时间缩短. 900°C 处理后生成细小 Ta_2O_5 晶体; 经高温处理后, 试样转化成立方相 TaC. TaC 颗粒分布较均匀且基体碳有一定程度的石墨化. 随着处理温度的升高, 材料的气孔率降低、致密度增大、基体的石墨化程度增强、石墨碳增多且 TaC 颗粒粒度也明显增大. TaC 颗粒是在高温处理过程中通过液相反应机制生成的, 且有“扩散-团聚”现象发生.

关 键 词: 液相先驱体; 抗烧蚀; 碳化钽

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A

1 引言

固体火箭发动机 (SRM) 具有机动、可靠、易于维护等一系列优点, 是当今各种战略、战术导弹武器的主要动力装置, 在航空、航天领域也有相当广泛的应用^[1]. 喉衬位于发动机喷管喉部, 其作用为限制因烧蚀所造成的喉部面积增大、推力下降. 高性能固体火箭发动机中含金属粉末 (如铝粉) 的高能推进剂燃烧时, 由于发动机喷管不采取冷却措施, 因而喉衬部分在工作过程中要承受高达 3500°C 的燃气温度、5~15MPa 的压力, 工作时间长达 60s 以上, 经受流速高达 2500m/s、携带固体颗粒或 Al_2O_3 液滴的高燃速气流的剧烈冲刷和化学腐蚀等复杂载荷作用, 工作环境极为严酷^[2]. 因此, 要求喉衬材料除具有低密度、高比强度、高比模量特性外, 还特别要求其具有优良的抗氧化性能和抗烧蚀性能.

C/C 材料具有耐高温、低密度、高比强和抗热震等优点, 是较理想的新一代抗烧蚀和防热结构材料^[3]. 但是 C/C 材料在高温、高压和高燃速气流作用下, 容易发生氧化和烧蚀, 并且烧蚀速度与燃烧室气氛压力呈指数关系, 已不能满足新一代先进固体火箭发动机发展的需要. 目前, 国际上普遍采用难熔金属碳化物涂层来提高 C/C 喉衬材料的抗烧蚀性能, 制备工艺主要是化学气相沉积 (CVD) 和化学气相反应 (CVR). 美、俄、法等国家都已开展这方面的研究, 并已制成 C/C 复合材料的抗烧蚀涂层型喉衬^[4]. 该喉衬材料经固体火箭发动机地面点火试验考核, 比 C/C 喉衬材料的烧蚀率显著降低.

碳化钽 (TaC) 具有高熔点 (3880°C)、高化学稳定性和优良的抗氧化性能, 是一种极具潜力的抗烧蚀材料. 但采用 CVD 法制备 TaC 主要存在两方面的问题: 首先, 合成适用于进

收稿日期: 2005-07-14, 收到修改稿日期: 2005-09-15

基金项目: 武器装备预研基金 (51418030405HK0343); 西北工业大学研究生创业种子基金 (Z200512)

作者简介: 相 华 (1980-), 男, 硕士研究生. E-mail: Xiuaoka@yahoo.com

行化学气相沉积的先驱体气源难度大;其次,化学气相沉积工艺对设备要求高、投入大、工艺周期长.液相先驱体转化法对设备要求简单、能大大缩短工艺周期,是一种极具发展潜力的制造技术.

本文通过液相先驱体转化法制备了碳化钽材料,分析了试样经不同温度处理后的产物物相、结晶状态、显微形貌等,并提出了高温处理过程中 TaC 的生成机制.

2 实验

2.1 碳化钽有机先驱体溶液的制备

将一定量 TaCl_5 溶于一定体积的氢氟酸中,制得含钽酸性溶液.经蒸发浓缩后,加有机溶剂调节此含钽酸性溶液的浓度并与呋喃树脂均匀混溶,制得不同 C/Ta 摩尔比的碳化钽有机先驱体溶液.

2.2 碳化钽材料的制备

将室温下固化得到的碳化钽先驱体分别于 80 和 150°C 各烘干 10h,去除材料中的残余水分和有机溶剂.对烘干后的先驱体进行 900°C 预处理:升温速率 2°C/min, 900°C 下保温 2h;再于高温热压炉中进行高温处理:处理温度分别为 1600、1800 和 2000°C,保温时间 1h, Ar 气为保护气体.

2.3 分析与表征

用 X 射线衍射 (XRD) (PANalytical, X'Pert, Netherlands) 分析材料的相组成及晶态结构;用扫描电子显微电镜 (SEM) (S-4700) 观察和表征材料的微观形貌.

3 结果和讨论

图 1 是室温下碳化钽有机先驱体溶液随呋喃树脂用量不同的固化时间图.实验中 TaCl_5

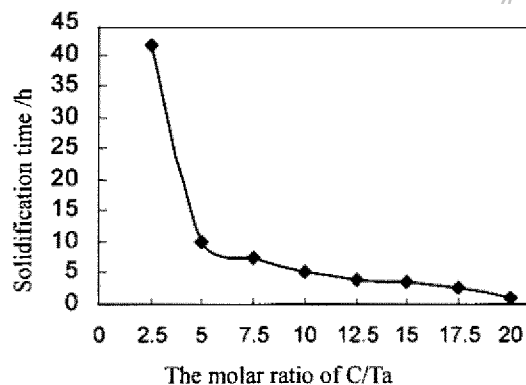


图 1 随 C/Ta 摩尔比不同的碳化钽有机先驱体溶液固化时间图

Fig. 1 Solidification time of TaC precursor solution with different C/Ta molar ratios

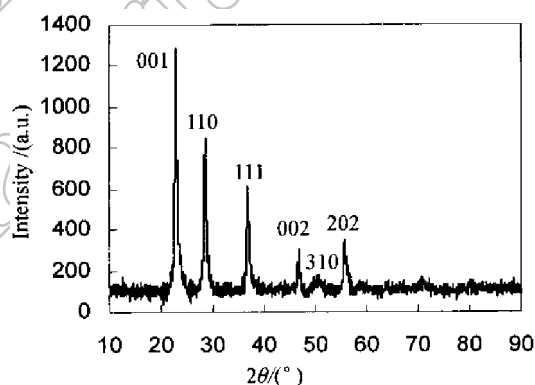


图 2 900°C 预处理后 C/Ta=5 试样的 X 射线衍射图谱

Fig. 2 XRD pattern of the sample with C/Ta=5 after 900°C treatment

的用量一定,可以看出随着 C/Ta 摩尔比的增大,碳化钽有机先驱体溶液的固化时间缩短.所对应的先驱体溶液的浓度相应增高.呋喃树脂是热固性树脂,在一定的酸性条件下自身会发生固化,其固化速率取决于温度以及酸的浓度和用量.当温度和溶液的酸碱度一定时,

随着先驱体溶液中树脂含量增大, 呋喃树脂中的呋喃双键更容易相互作用, 发生加成聚合反应, 固化成体型结构的聚合物^[5].

对固化烘干的试样于 900°C 进行预处理, 其 X 射线衍射分析结果如图 2 所示. 图中的衍射峰与 Ta₂O₅ 的衍射峰完全对应, 说明经固化反应和 900°C 预处理后, 先驱体溶液中的 Ta 转化成为 Ta₂O₅; 图中衍射峰的峰形略宽, 表明所生成的 Ta₂O₅ 刚刚由非晶态转变为正交晶、且晶粒尺寸较为细小, 这与国外的相关研究报道相符^[6,7]. 采用 Scherrer 公式估算试样中 Ta₂O₅ 晶粒尺寸,

$$L_C = K\lambda / (B \cos \theta_B) \quad (1)$$

式中, K—常数, B—劳厄积分宽度, θ_B —布拉格角, λ —X 射线波长, 实验中 Cu K α 靶的 X 射线波长为 0.1541nm. 计算发现所生成的 Ta₂O₅ 晶粒细小, 为 12~20nm.

表 1 列举了部分含钽化合物的熔、沸点. 钽的氟、氯化物及乙醇盐的熔、沸点均远低于 900°C, 且 TaCl₅ 于 144°C 即开始挥发; 而预处理后试样中 Ta₂O₅ 晶体的出现说明 Ta 在先驱体溶液中不是以游离态离子的形式存在, 而是与树脂等有机成分生成了某种形式的有机配合物, 并且参加了先驱体溶液的固化反应. 残存的 F、Cl 等则以气体的形式在预处理过程中被排除.

表 1 钽的氟化物、氯化物及乙醇盐的熔、沸点

Table 1 Melting points and boiling points of some compounds containing tantalum

	TaCl ₅ ^[8]	TaF ₅ ^[8]	Ta(CH ₃ CH ₂ O) ₅ ^[9]
Melting point/°C	216.5	97	/
Boiling point/°C	242	229	146

预处理后的试样在惰性气氛保护下经 1600、1800 和 2000°C 分别处理 1h, 并对高温处理后的产物进行了 X 射线衍射分析. 图 3 是 C/Ta 摩尔比分别为 5、10、15 和 20 的四个典型试样经不同温度处理后的 X 射线衍射结果. 图中的衍射峰完全对应立方结构 TaC, 表明经高温处理后试样中的 Ta 能够完全转化成立方相 TaC, 没有其他杂质化合物生成. Ta、C 间主要有两种化合物: TaC 和 Ta₂C, 这两种物质的抗烧蚀性能是不一样的, 见表 2. Ta₂C 的熔点远低于 TaC, 并且 Ta₂C 不如 TaC 性质稳定、在熔点时易分解, 因此在抗烧蚀功能上基本不起作用^[10]. 所以, 产物中只含有熔点最高且稳定的立方结构 TaC 正是所期待和需要的.

表 2 部分含钽物质的熔点^[10]

Table 2 Melting points of some species containing Ta

	TaC	Ta ₂ C	Ta ₂ O ₅	Ta
Melting point/°C	3880±50	3330±100 (Decomposition)	1872	2997

Ta₂O₅ 在一定条件下能够与 C 发生反应, 直接生成 TaC, 反应方程式为



国外有研究表明^[6], Ta₂O₅ 与碳黑经干法球磨后的混合物在 1450°C 时能够发生碳热还原反应, 生成 TaC. 本文的高温处理温度为 1600~2000°C, 远高于所报道的 1450°C 的碳热还原反

应温度, 故 900°C 后试样中生成的 Ta_2O_5 能够在高温下与基体碳反应生成 TaC . 试样中的有机物成分在 900°C 预处理后几乎能够完全转变成无定形碳, 且此时的试样有较高的反应活

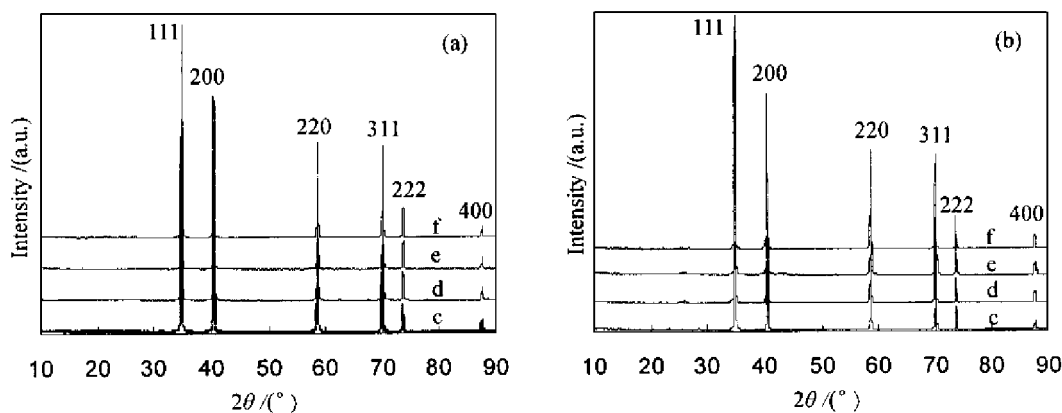


图 3 不同温度处理后试样的 X 射线衍射图谱

Fig. 3 XRD patterns of samples treated at different temperatures

(a) 1600°C ; (b) 2000°C ; c: $\text{C}/\text{Ta}=5$; d: $\text{C}/\text{Ta}=10$; e: $\text{C}/\text{Ta}=15$; f: $\text{C}/\text{Ta}=20$

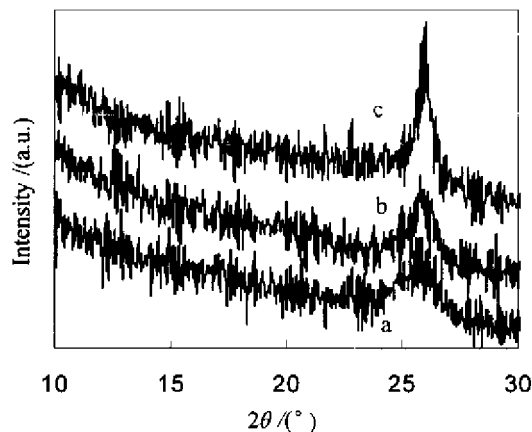


图 4 不同温度处理后试样的 X 射线衍射局部分析图

Fig. 4 Parts of the XRD patterns of the sample with $\text{C}/\text{Ta}=10$

a: 1600°C ; b: 1800°C ; c: 2000°C

性; 由于含钽化合物与树脂是通过液相的形式相互混溶的, 所以 Ta_2O_5 能够实现与 C 紧密而均匀的混合, 这均有利于促进该碳热还原反应的发生.

随着先驱体溶液中树脂含量的增多, 900°C 预处理后试样中残存碳的含量也相应增高, 在高温处理过程中应该有石墨化过程发生. 但在图 3 中的 $2\theta = 26^{\circ}$ 附近没有明显的碳峰或碳非晶包出现, 这是由于 TaC 主峰的峰值太强, 导致峰值较低的碳峰显现不明显. 图 4 是摩尔比 $\text{C}/\text{Ta}=10$ 的试样经 $1600\sim 2000^{\circ}\text{C}$ 处理后, 2θ 在 $10^{\circ}\sim 30^{\circ}$ 范围的 X 射线衍射局部分析图. 由图 4 可以看出, 高温处理后试样中除产物 TaC , 仍有一定量的碳存在; 并且, 随着处理温度的逐步升高, 石墨化程度增大、石墨碳增多.

图 5 是摩尔比 $\text{C}/\text{Ta}=20$ 的试样经高温处理后的扫描电镜照片. 分析可知, 试样经高温处理后均生成大量白色 TaC 颗粒, 且分布较均匀, 个别区域有团聚现象; 但是, TaC 颗粒的粒度不均一、分散性较大, 这与 H. Preiss 等人的研究结果相符^[6]. 随着处理温度的逐步升高, 基体由典型的多孔网状结构逐渐转向密实, 气孔率明显减小, 致密度增大; 并且, 随着温度的升高, 试样中生成的 TaC 颗粒增多, 颗粒粒度也明显增大. 国内外对固体火箭发动机喷管喉衬材料的考核研究表明, 喉衬材料的烧蚀可分为三类: 热物理作用 (熔化或升华)、氧化作用和机械磨蚀. 在喉衬材料中添加高熔点的难熔金属碳化物可以通过生成难熔

金属氧化物的方式来弥补材料缺陷和阻止氧气气氛对材料的进一步破坏, 能有效抑制烧蚀过程的氧化作用; 另一方面, 在界面结合适宜的情况下, 难熔金属碳化物的加入能够极大地提高基体的抗冲刷、耐磨蚀性能, 增强材料的抗烧蚀性能^[11]. 所以, 提高制备 TaC 材料的高温处理温度, 能降低气孔率、增加致密度、增大 TaC 颗粒的粒度, 有利于提高材料的抗烧蚀性能.

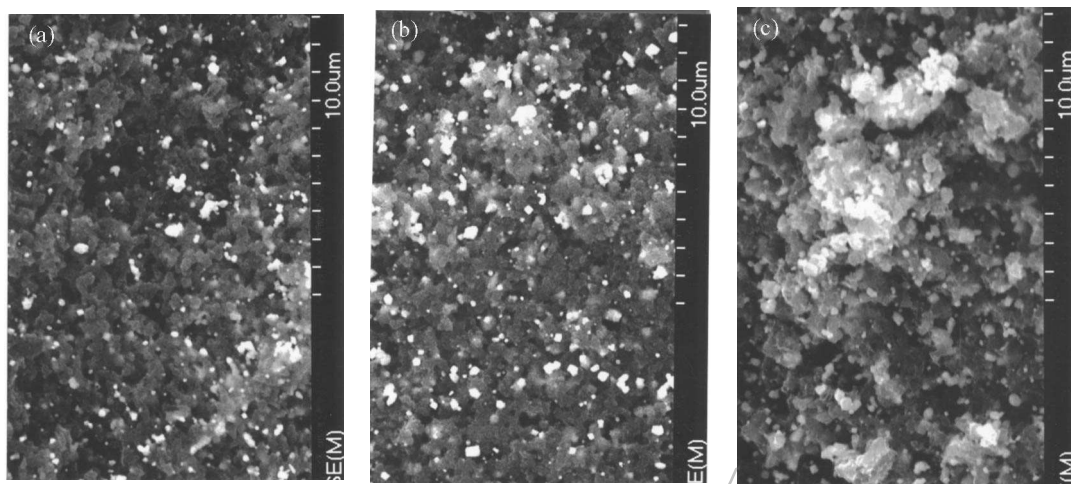


图 5 C/Ta=20 试样高温处理后扫描电镜照片

Fig. 5 SEM photos of the sample with C/Ta=20

(a) 1600°C; (b) 1800°C; (c) 2000°C

图 5 中 TaC 颗粒多呈小圆球状, 且有团聚现象, 说明试样中的 TaC 是通过液相反应的机制生成的. 图 6 是摩尔比 C/Ta=5 的试样经 2000°C 处理后的局部扫描电镜照片. 由图 6 可以明显看出, 在试样中 TaC 大颗粒团聚体的周围有大量的大小不同的液滴状 TaC 颗粒生成, 且随着离中心 TaC 大颗粒的距离越远, 液滴状 TaC 颗粒的粒度越小, 这很好地证明了通过液相反应生成 TaC 的生成机制. 高温下生成的小液滴状 TaC 经液相扩散, 有团聚成大颗粒的趋势, 且随着处理温度越高, 这种“扩散-团聚”的趋势越大, 有利于在基体中生成粒度合适的颗粒状 TaC, 起到弥散强化的作用.

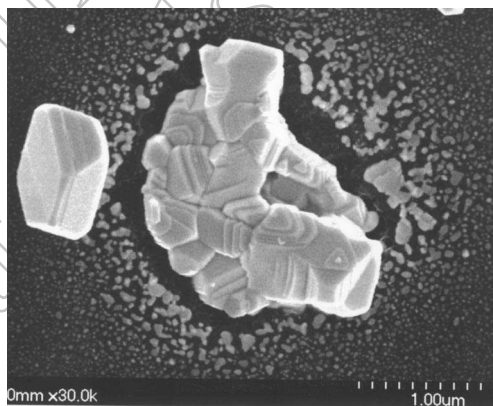


图 6 摩尔比 C/Ta 试样经 2000°C 处理后局部扫描电镜显微照片

Fig. 6 SEM photo of the sample with C/Ta=5 treated at 2000°C

试样中 C 基体及生成物 TaC 的熔点都较高, 在本实验的处理温度下均不会发生熔化、形成液滴. 故应为 900°C 后试样中所生成的 Ta_2O_5 在高温处理温度下熔化成液态, 与基体 C 反应从而生成 TaC. 对图 2 中衍射峰进行计算可知, 试样中的 Ta_2O_5 晶粒较细小, 为纳米尺度. 且由图 5 的扫描电镜图可以看出试样中大量的 TaC 颗粒粒度均在 $10 \sim 10^2$ nm 量级. 所以, 虽然 1600 及 1800°C 的处理温度略低于 Ta_2O_5 的熔点温度, 但由于试样中 Ta_2O_5 晶粒细小且分布均匀, 具有较大的表面积且活性较高, 能通过纳米效应降低 Ta_2O_5 的熔化温

度, 亦能发生液相反应生成 TaC^[6,12].

4 结论

1. 当 TaCl₅ 的用量一定时, 随着呋喃树脂含量的增加, 碳化钽有机先驱体溶液的固化时间缩短.
2. 900°C 预处理后试样中生成 Ta₂O₅, 且 Ta₂O₅ 晶粒的粒度较细小.
3. 经 1600、1800 和 2000°C 高温处理后, 试样中的 Ta 能够完全转化成立方相 TaC, 没有其他杂质化合物生成. TaC 颗粒分布较均匀, 但粒度不均一. 随着处理温度的升高, 基体的石墨化程度增大、石墨碳增多且 TaC 颗粒粒度也明显增大.
4. 试样中的 TaC 颗粒是在高温处理过程中通过液相反应机制生成的, 且有“扩散-团聚”现象发生. 随着处理温度越高, 这种“扩散-团聚”趋势增大.

参考文献

- [1] 林德春, 张德雄, 陈继荣. 宇航材料工艺, 1994, **24**(4): 1-5.
- [2] 苏君明. 新型碳材料, 1996, **11**(3): 18-23.
- [3] 苏君明. 第 18 届炭-石墨材料学术会议论文集, 2000. 198-207.
- [4] 宋桂明, 周 玉, 王玉金, 等. 固体火箭技术, 1998, **21**(2): 51-61.
- [5] 倪礼忠, 陈 麒. 复合材料科学与工程, 第一版. 北京: 科学出版社, 2002. 171-175.
- [6] Preiss H, Schultze D, Klobes P. *Journal of the European Ceramic Society*, 1997, **17**(12): 1423-1435.
- [7] Kevin Thorne, Eric Liimatta, John D. *Journal of Material Research*, 1991, **6**(10): 2199-2207.
- [8] 陈冠荣, 等. 化工百科全书 (第十五卷), 第一版. 北京: 化学工业出版社, 1997. 635-642.
- [9] 何万年. 新疆有色金属, 2000, **4**: 28-32.
- [10] 何捍卫, 周科朝, 熊 翔. 稀有金属材料与工程, 2004, **33**(5): 490-493.
- [11] 崔 红, 苏君明, 李瑞珍, 等. 西北工业大学学报, 2000, **18**(4): 669-673.
- [12] Chen Yong-Jun, Li Jian-Bao, Wei Qiang-Min, et al. *Journal of Crystal Growth*, 2001, **224**(3-4): 244-250.

Preparation of TaC Anti-ablation Materials by Liquid Precursor

XIANG Hua, XU Yong-Dong, ZHANG Li-Tong, CHENG Lai-Fei

(Northwestern Polytechnical University, National Key Laboratory of Thermostructure Composite Materials, Xi'an 710072, China)

Abstract: Tantalum carbide materials were prepared by liquid precursor conversion, and the phase compositions and the microscopic structures of samples were characterized by XRD and SEM, respectively. Ta₂O₅ crystals are formed inside samples by 900°C treatment, and after 1600~2000°C high temperature treatment, the samples can almost be converted into tantalum carbide materials whose particles disperse homogeneously throughout the carbon matrix. As temperatures elevate, the graphitization degree of matrix increases and the grain size of tantalum carbide obviously enlarges, all of these are in favor of improving the anti-ablation properties of materials.

Key words liquid precursor; anti-ablation; tantalum carbide