

文章编号: 1000-324X(2005)05-1195-06

液相浸渍 C/C 复合材料反应生成 TaC 的形貌及其形成机制

闫志巧, 熊 翔, 肖 鹏, 李江鸿

(中南大学粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 采用 Ta 有机溶剂浸渍 C/C 复合材料, 经固化、热处理制备 C/C-TaC 复合材料. 研究发现: 在 2MPa 浸渍压力下, Ta 有机溶剂易于浸渍 C/C 复合材料和固化; 1500°C 热处理后, Ta 有机溶剂全部转变为 TaC, 其尺寸细小, 结晶度高, 呈颗粒状或聚集成团簇均匀分布在热解炭层面上; 1800 和 2000°C 热处理后的 TaC 形貌与 1500°C 热处理后的相似, TaC 颗粒无明显长大现象. Ta 有机溶剂转化生成 TaC 的机理研究表明: 热处理过程中, Ta 有机溶剂先生成中间相的氧氟化钽, 转变为 Ta_2O_5 后, 再与 C 还原-化合生成 TaC.

关 键 词: C/C 复合材料; 液相浸渍; TaC; 形貌

中图分类号: TB 332 **文献标识码:** A

1 引言

TaC 有优异的物理和化学性能, 如高硬度、高熔点 (3880°C)、热力学稳定性好、好的导电和导热性能 ($22Wm^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$) 等^[1]. 在高温下, TaC 材料的机械性能超过最好的多晶石墨, 是在 2900~3200°C 范围内唯一能保持一定机械性能的材料. 美、俄、法等国家近年来提出在 C/C 复合材料中添加 TaC、ZrC、SiC、HfC 等难熔碳化物, 以提高材料的抗氧化能力、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^[2]. Choury J. J. 也指出^[3], 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. 因此, 对 C/C 复合材料中添加 TaC 的材料的研究具有重大意义.

TaC 的制备工艺有化学气相沉积、液相浸渍、脉冲-激光沉积、等离子喷涂、离子束辅助沉积等^[4~7]. 其中液相浸渍工艺具有工艺简单、成本低、可靠性高等特点. 崔红^[8]等人的研究表明, 利用固体氧化物或碳化物粉末作为分散质, 树脂作为分散剂制备浸渍液, 难以避免粉末沉降, 导致制备材料成分均匀性差. 因此本实验采用自行制备的全液相 Ta 有机溶剂为浸渍液, 浸渍液的良好流动性和高均匀性保证了高效均匀进行液相浸渍, 为制备成分均匀的 C/C-TaC 复合材料打下良好基础. 实验借助扫描电镜、X 射线衍射和能谱分析等检测手段, 初步分析了 TaC 的形成过程及其形成机制.

收稿日期: 2004-07-12, 收到修改稿日期: 2004-09-03

基金项目: 国家 863 项目 (2002AA305207)

作者简介: 闫志巧 (1980-), 女, 硕士研究生. 通信联系人: 肖 鹏. E-mail: xiaopeng@mail.csu.edu.cn

2 实验

2.1 试样制备

以 PAN 基碳纤维针刺整体毡 (体积密度为 0.50g/cm^3) 为预制体, 99.5% 的工业丙烯为炭源气体, 普通氮气为稀释气体, 沉积温度为 $800\sim 900^\circ\text{C}$, 在 ZQCJ-250-12A 真空感应沉积炉中进行化学气相沉积. CVD 过程反复进行, 制备不同密度的 C/C 复合材料. 本实验所制备的 C/C 复合材料密度为 $1.30\sim 1.75\text{g/cm}^3$.

采用自行制备的 Ta 有机溶剂 (密度 2.0g/cm^3) 为浸渍液, 单向加压浸渍 C/C 复合材料, 浸渍工艺如图 1, 浸渍压力为 2.0MPa .

加压浸渍过程中 Ta 有机溶剂逐步固化, 对固化的 Ta 有机溶剂分别进行 700 和 850°C 热处理. 对浸渍后的试样分别进行 1500 、 1800 和 2000°C 热处理.

2.2 测试分析

用 3014 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对热处理后固化的 Ta 有机溶剂和热处理后的浸渍试样进行物相分析. 用 KYKY-2800 和 JSM-5600L 扫描电镜 (SEM) 观察浸渍试样热处理后的微观形貌. 用 Finder 100 能谱仪 (EDS) 对试样微区进行元素分析.

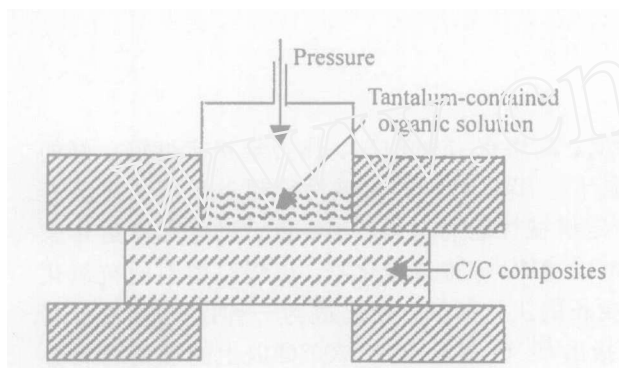


图 1 单向加压浸渍示意图

Fig. 1 Schematic drawing of infiltration with pressure along one direction

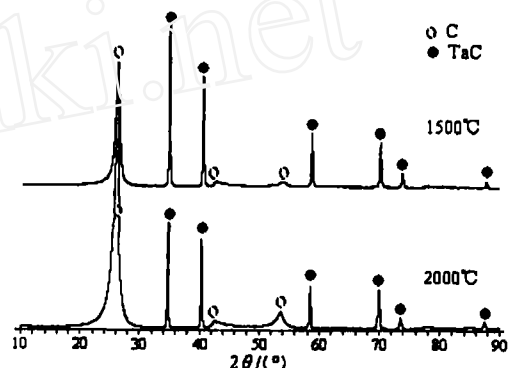


图 2 浸渍试样 1500 和 2000°C 热处理后的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of infiltrated samples treated at 1500°C and 2000°C

3 结果和讨论

3.1 浸渍试样热处理后的物相分析

图 2 为浸渍试样经 1500 和 2000°C 热处理后的 XRD 图谱. 从图 2 可以看出, 经 1500 和 2000°C 热处理后的产物结构相同, 除了 C/C 复合材料本身的 C 以外, Ta 有机溶剂全部转变为面心结构的 TaC 晶体. TaC 的峰形尖锐, 表明其结晶度高.

3.2 TaC 的微观形貌

图 3 为浸渍试样 (C/C 复合材料体积密度为 1.32g/cm^3) 经 1500°C 热处理后的 SEM 照片. 从图 3 可以看出, 热处理后产物有两种组成, 一种是灰色的碳纤维或灰色的层状热解炭、块状树脂炭; 另一种是白色均匀细小 ($< 1\mu\text{m}$) 且相互连接的颗粒, 这些颗粒均匀平铺在

热解炭层面上. 用 Finder 100 能谱仪对图 3 中的白色区域进行元素分析, 结果如图 4. EDS 结果表明白色区域所含元素为 Ta, C 原子序数低而作为背底显示出来, 结合物相分析结果说明白色颗粒状物质为 TaC. 在 C/C 复合材料中, C 大大过量, 由 Ta-C 相图^[9](图 5) 可知, Ta 最终只生成 TaC 这一种碳化物, 而不会有六角结构的 Ta₂C 存在.

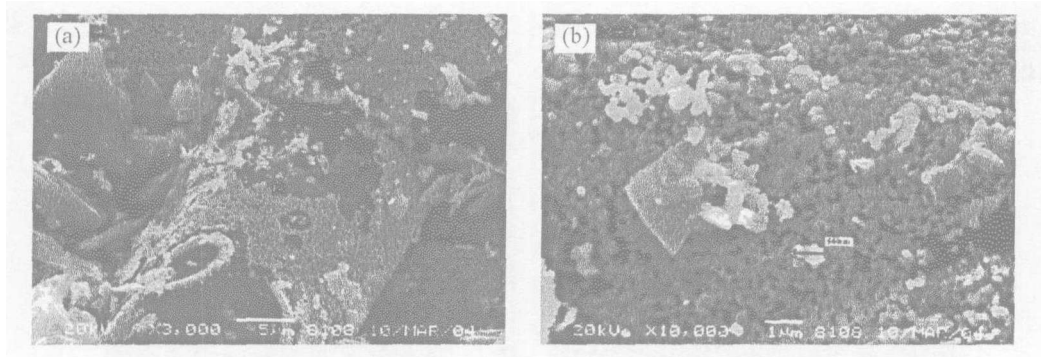


图 3 浸渍试样 1500°C 热处理后的 SEM 照片

Fig. 3 SEM photographs of infiltrated samples treated at 1500°C

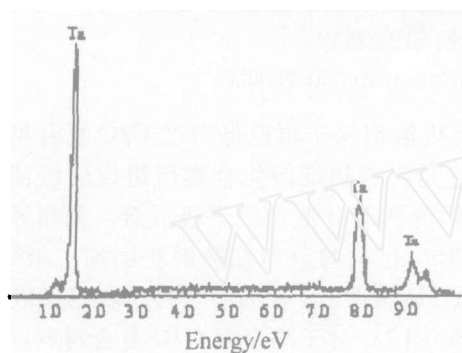


图 4 白色区域的 EDS 图谱

Fig. 4 EDS spectrum of white zones

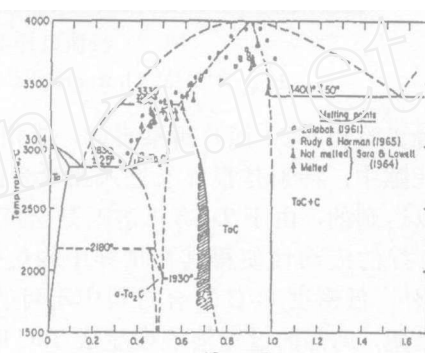


图 5 Ta-C 相图^[9]

Fig. 5 Ta-C phase diagram^[9]

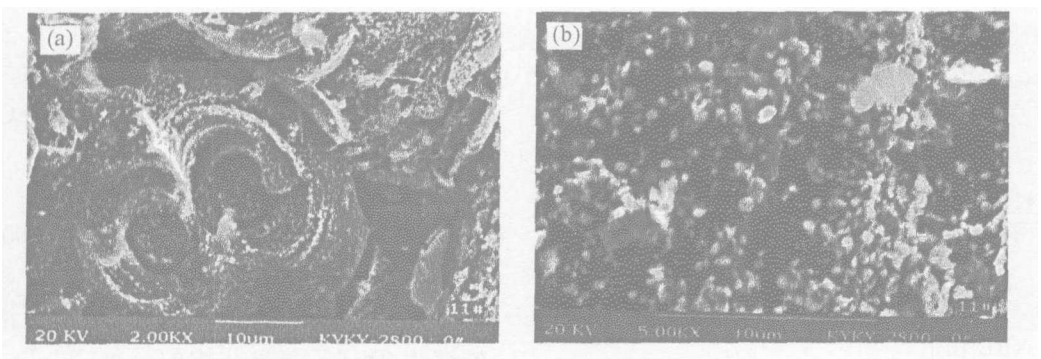


图 6 浸渍试样 1800°C 热处理后的 SEM 照片

Fig. 6 SEM photographs of infiltrated samples treated at 1800°C

图 6 为浸渍试样 (C/C 复合材料体积密度为 1.72 g/cm³) 经 1800°C 热处理后的 SEM 照片. 从图 6(a) 中看出, 热解炭与碳纤维结合紧密, 孔隙少, TaC 呈颗粒状不连续地分布在

试样中, 热解炭层面间也有 TaC 颗粒, 尺寸 $< 1\mu\text{m}$ (图 6(b)). 图 7 为浸渍试样 (C/C 复合材料体积密度为 1.36 g/cm^3) 经 2000°C 热处理后的 SEM 照片. 从图 7(a) 中看出, 在纤维周围所包覆的热解炭层面上, TaC 聚集成团簇. 这些团簇也是由尺寸细小 (不到 $1\mu\text{m}$) 的 TaC 颗粒聚集而成 (图 7(b)). 综合图 3、6 和 7 可知, 在 1500 、 1800 和 2000°C 热处理时, 生成的 TaC 颗粒没有明显的长大现象, 表明在 $1500\sim 2000^\circ\text{C}$ 范围内, 生成的 TaC 颗粒尺寸对热处理温度不敏感.

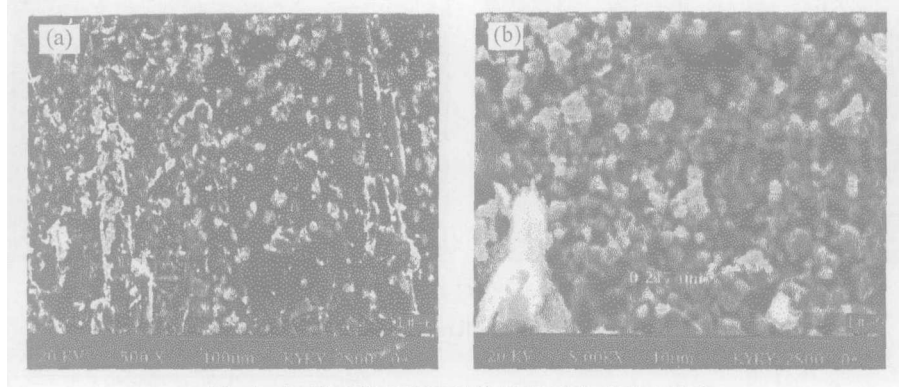


图 7 浸渍试样 2000°C 热处理后的 SEM 照片

Fig. 7 SEM photographs of infiltrated samples treated at 2000°C

由实验和 SEM 照片观察得知, 液相浸渍时, Ta 有机溶剂易于填充低密度 C/C 复合材料的孔隙中, 特别是很容易进入亚微米的小孔之中, 这是树脂和难熔化合物所组成的浸渍液难以达到的. 由于 Ta 有机溶剂是全液相浸渍液, 分散介质与分散剂原子级混合, 无相界面, 良好的流动性使得其在试样中均匀分布, 生成的 TaC 也均匀分布在热解炭层面上 (图 3). 另外, 低密度 C/C 复合材料中不可避免有大的孔隙, 浸渍时 Ta 有机溶剂易于在这些孔隙处聚集, 局部的过量溶液使生成 TaC 时就聚集成团簇 (图 7). 对于高密度 C/C 复合材料,

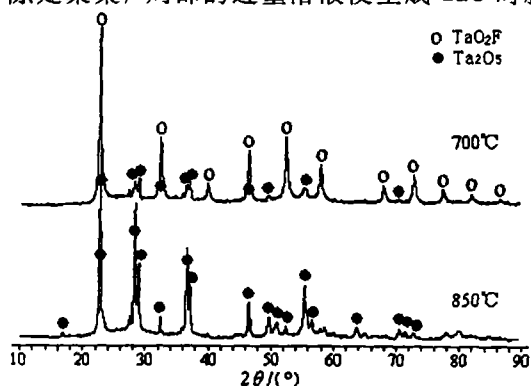


图 8 固化的 Ta 有机溶剂 700 和 850°C 热处理后的 XRD 图谱

Fig. 8 XRD patterns of solidified tantalum-contained organic solution treated at 700°C and 850°C

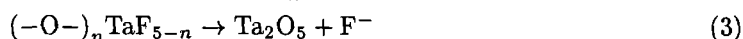
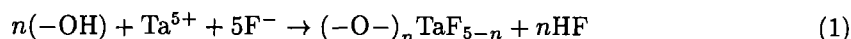
由于孔隙度低, Ta 有机溶剂浸渍量少, 生成 TaC 时不连续地分布在试样中 (图 6). 宏观上, 由于浸渍初期 Ta 有机溶剂的良好流动性以及浸渍工艺的要求, 使 C/C 复合材料在高度方向和水平方向上实现均匀浸渍, 从而保证制备成分均匀的 C/C-TaC 复合材料.

3.3 TaC 的形成机制

图 8 为固化的 Ta 有机溶剂 700 和 850°C 热处理后的 XRD 图谱. 从图 8 可以看出, 700°C 热处理后, Ta 有机溶剂转变为 TaO_2F (氧氟化钽的一种) 和 Ta_2O_5 ; 850°C 热处理后, Ta 有机溶剂全部转变为 Ta_2O_5 , 没有氧氟化钽存在.

综合图 2 和 8 的 XRD 图谱, 可以得出: 在 Ta 有机溶剂生成 TaC 的过程中, 随着热处理温度的升高, Ta 有机溶剂发生分解, 先生成 Ta_2O_5 . 由于 Ta 有机溶剂中含有 F^- 和 $-\text{OH}$ (羟

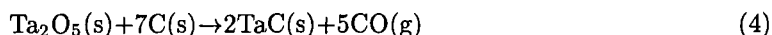
基), -OH 通常是卤离子的吸附点或反应点^[10], -OH 与 F^- 、 Ta^{5+} 反应先生成羟桥化合物(羟联). 生成羟桥化合物的过程往往伴随着氧桥合作用(即羟基转化成桥接氧基)或者阴离子置换或者同时伴随两种过程^[11], 先生成中间相氧氟化钽 $((-O-)_nTaF_{5-n})$, 氧氟化钽受热脱氟转化为 Ta_2O_5 , 即:



反应 (1)、(2) 和 (3) 进一步进行, 氧氟化钽全部转变为 Ta_2O_5 . 文献指出^[11]: 钽-氧体系中只有 Ta_2O_5 这一种热力学稳定的高价氧化物, 所以固化的 Ta 有机溶剂 850°C 热处理后只生成 Ta_2O_5 这一种钽氧化物.

根据文献 [12] 提供的热力学数据, 绘制 TaC 和 Ta_2O_5 的标准生成自由能曲线, 见图 9. 从图 9 看出, Ta_2O_5 的标准生成自由能比 TaC 小得多. 因此, 在热处理过程中, 初期生成 Ta_2O_5 的趋势很大, Ta 有机溶剂没有转化为金属 Ta.

随热处理温度进一步升高, Ta_2O_5 与 C 发生还原-化合反应, 生成 TaC:



计算反应 (4) 的生成自由能为:

$$\Delta G^0 = 2\Delta G_{TaC}^0 + 5\Delta G_{CO}^0 - \Delta G_{Ta_2O_5}^0 - 7\Delta G_C^0 = 1188.40 - 0.86T \text{ (kJ/mol)} \quad (5)$$

根据 (5) 式绘制反应 (4) 的生成自由能曲线, 见图 10. 令 $\Delta G^0=0$, 得反应生成 TaC 的起始温度为 1382K, 即为 1109°C.

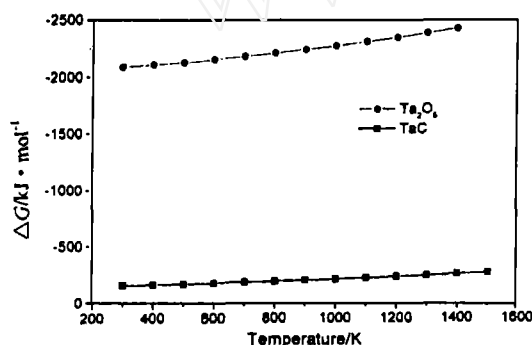


图 9 TaC 和 Ta_2O_5 的标准生成自由能曲线

Fig. 9 Standard free energy curves of formation of TaC and Ta_2O_5

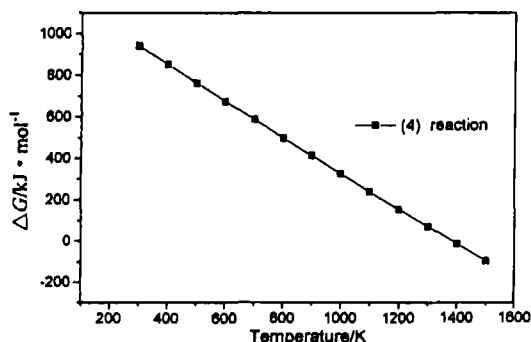


图 10 反应 (4) 的生成自由能曲线

Fig. 10 Free energy curve of formation of chemical reaction (4)

4 结论

1. 对 C/C 复合材料加压浸渍 Ta 有机溶剂, 经固化、热处理可制备成分均匀的 C/C-TaC 复合材料.

2. 浸渍试样经 1500、1800 和 2000°C 热处理所生成的 TaC 呈颗粒状, 尺寸细小, 结晶度高. 在 1500~2000°C 范围内, TaC 颗粒尺寸对热处理温度不敏感.

3. 热处理时, Ta 有机溶剂先生成中间相的氧氟化钽, 再转化为 Ta_2O_5 , 最后与炭还原-化合为 TaC. 热力学计算结果表明 Ta_2O_5 被 C 还原生成 TaC 的温度为 $1109^{\circ}C$.

参考文献

- [1] Desmaison-Brut M, Alexandre N, Desmaison J. *J. Euro. Ceram. Soc.*, 1997, **17** (11): 1325-1334.
- [2] 卢嘉德. 固体火箭技术, 2001, **4** (1): 46-52.
- [3] Choury J J. AIAA paper, No.76-609, 1976.
- [4] 邹武, 张康助, 张立同. 固体火箭技术, 2002, **2** (23): 60-68.
- [5] Teghil R, D' Alessio, De Maria G, et al. *Applied Surface Science*, 1995, **86** (2): 190-195.
- [6] Trignan-Piot L, Berardo M, Gastaldi J, et al. *Surface and Coating Technology*, 1996, **79** (2): 113-118.
- [7] Zhang Q Y, Mei X X, Yang D Z, et al. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 1997, **127-128** B: 664-668.
- [8] 崔红, 苏君明, 李瑞珍, 等. 西北工业大学学报, 2000, **18** (4): 669-673.
- [9] Frisk K, Guillermet A F. *J. Alloys. Comp.*, 1996, **238** (not defined): 167-179.
- [10] Kukli K, Aarik J, Aidla A, et al. *Applied Surface Science*, 1996, **103** (4): 331-341.
- [11] Л ю т и н А В Е, К о р ш у н о в В Г, 著. 马福康, 邱向东, 贾厚生, 等译. 铌与钽, 第1版. 长沙: 中南工业大学出版社, 1997. 9-10; 95-97.
- [12] 叶大伦, 胡建华. 实用无机热力学数据手册, 第2版. 北京: 冶金工业出版社, 2002. 973-979.

Morphology and Formation Mechanism of TaC Made by Liquid Phase Infiltration Method in C/C Composites

YAN Zhi-Qiao, XIONG Xiang, XIAO Peng, LI Jiang-Hong

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

Abstract: C/C composites were infiltrated with tantalum-contained organic solution, solidified and thermally treated to produce C/C-TaC composites. The results show that tantalum-contained organic solution easily infiltrates C/C composites and solidifies under 2MPa pressure. After treated at $1500^{\circ}C$, tantalum-contained organic solution completely turns into TaC with fine sizes and high crystallization, distributing on the layers of pyrolytic carbon with grains or clusters. The morphology of TaC made at $1800^{\circ}C$ and $2000^{\circ}C$ is analogous with that of made at $1500^{\circ}C$ and the grain size of TaC doesn't grow up obviously. The mechanism research of tantalum-contained organic solution turning into TaC shows that it first turns into tantalum oxide fluoride, a kind of interphase, then Ta_2O_5 ultimately reduced and compounded by carbon into TaC.

Key words C/C composites; liquid phase infiltration; TaC; morphology