

新型 C/C-TaC 复合材料的微观结构及其力学性能

王雅雷, 熊翔, 李国栋, 肖鹏, 陈招科

(中南大学粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘要: 采用化学气相渗透(CVI)法和热固性树脂浸渍-炭化法复合工艺制备含 5%TaC 的新型 C/C-TaC 复合材料, 并对复合材料的微观结构和力学性能进行了研究。结果表明: C/C-TaC 复合材料中 TaC 以涂层形式均匀致密地包覆在碳纤维周围, 形成管状微观结构, 大大提高 C/C-TaC 复合材料试样的平均强度和韧性。复合材料试样平均抗弯强度达到 270 MPa, 比 C/C 复合材料的提高近 70%; 最大断裂位移达到 1.2 mm, 比 C/C 复合材料的提高近 140%, 表现为良好的假塑性断裂。

关键词: C/C-TaC 复合材料; 微观结构; 抗弯强度; 增强增韧

中图分类号: TB 332

文献标识码: A

Microstructures and mechanical properties of novel C/C-TaC composite

WANG Ya-lei, XIONG Xiang, LI Guo-dong, XIAO Peng, CHEN Zhao-ke

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

Abstract: The fabrication of new carbon fiber reinforced carbon-tantalum carbide composites with 5% TaC by chemical vapor infiltration(CVI) and impregnation/carbonization of thermosetting phenolic resin was presented. The microstructures and mechanical properties of C/C-TaC composites were investigated. The results show that TaC with form of coating enwrap evenly and compactly around with the carbon fiber in C/C-TaC composites and form the cannular microstructure, both the average strength and toughness of C/C-TaC composites sample increase apparently. The average flexural strength of C/C-TaC composites sample reaches up to 270 MPa, approximately increases by 70% comparing with C/C composites. The maximum fracture displacement reaches 1.2 mm, approximately increases by 140% comparing with C/C composites, which exhibits shearing failure fracture behaviors.

Key words: C/C-TaC composites; microstructure; bending strength; reinforcement and plasticization

炭/炭复合材料(C/C)具有耐高温、耐烧蚀、耐粒子侵蚀和强度高优异性能, 已成为一种良好的抗烧蚀材料和高温结构材料, 广泛应用于固体火箭发动机(SRM)喷管、喉衬和再入飞行器头锥的耐热材料。此外, 它在高温发热体、高温模具和生物材料等方面也得到了大力发展。目前, 航空和航天工业已成为 C/C 复合材料最主要的应用领域^[1-7]。

随着航空航天工业的不断发展, 高性能的航空器正向着高速、耐高压及耐高温的方向发展, 因此必须

对 C/C 复合材料进行改性才能满足新的性能要求^[8-11]。TaC 熔点高达 4 143 K, 是耐温最高的几种化合物之一, 具有优异的高温力学性能、抗粒子冲刷性能和抗烧蚀性能, 并与 C/C 复合材料具有良好的化学相容性和物理相容性^[12-14], 是一种理想的改性 C/C 复合材料的物质。法和俄等国研究了将 TaC、HfC 和 ZrC 等难熔金属碳化物渗透到 C/C 复合材料中, 制取抗冲击及耐烧蚀性能更好的 C/C 复合材料喉衬。余惠琴等^[15]在 C/C 复合材料基体中添加陶瓷基体, 力图在保持

C/C 复合材料力学性能的基础上提高复合材料的抗氧化性能和抗烧蚀性能。但炭—陶混杂基体间由于热膨胀系数不匹配产生热应力, 会导致内部缺陷, 引起力学性能下降。因此, 本文作者采用化学气相渗透工艺在纤维表面涂覆 TaC, 一方面从对碳纤维进行抗氧化保护, 切断氧向纤维扩散的通道; 另一方面, 利用碳纤维表面 TaC 管状结构的高强度提高 C/C 复合材料的强度, 并通过对接面的控制改善复合材料强度和韧性的匹配, 从而制备一种具有更高性能的整体复合材料。

本文作者以碳纤维针刺毡预制体为增强体, 先通过化学气相渗透(CVI)在纤维表面制备热解炭和 TaC 涂层, 依次进行热解炭和树脂炭增密, 制备了 C/C-TaC 复合材料, 并对这种复合材料的结构及弯曲性能进行了研究。

1 实验

1.1 复合材料试样的制备

采用 T300 碳纤维制备三维针刺毡预制体作为复合材料增强体。该预制体由单层 0° 无纬布、网胎、90° 无纬布、网胎依次循环叠加, 在垂直于铺层方向针刺引入的碳纤维束组成^[16]。

为了减少 TaC 制备过程中对碳纤维的损伤, 首先采用化学气相渗透法(CVI)在预制体碳纤维表面制备一层热解炭(PyC)涂层作为界面相。热解炭界面相的制备以丙烯为炭源气体, 氮气为稀释气体, 沉积温度为 850~950 °C; 其次, 用 CVI 法在纤维表面制备 TaC 涂层, TaC 涂层制备采用 TaCl₅-Ar-C₃H₆-H₂ 体系, 沉积温度为 800 °C; 第三, CVI 基体炭的制备采用与热解炭界面相相同的制备工艺; 最后以糠酮呋喃树脂为原料, 经多次浸渍—炭化循环工艺对纤维预制体进行进一步增密。浸渍温度为 180 °C, 压力为 1.6 MPa; 炭化温度为 1 000 °C, 保温 2 h。最终得到纤维体积分数约为 32%、TaC 体积分数为 5%、密度为 2.12 g/cm³ 的三维针刺 C/C-TaC 复合材料。

1.2 结构与性能表征

C/C-TaC 复合材料的密度和开孔率用排水法测得。利用日本理学 D/max2550VB+18K 转靶 X 射线衍射仪(XRD)分析复合材料的物相成分。利用 JEOL-6360LV 型扫描电子显微镜(SEM)对复合材料的微观结构和断面形貌进行分析。

C/C-TaC 复合材料抗弯强度测试在 INSTRON 试验机上进行, 试样尺寸为 40 mm×5 mm×3 mm, 跨

距为 30 mm, 加载速率为 1 mm/min, 同时记录载荷—位移曲线, 每组试样不少于 7 个。弯曲强度按下式计算:

$$\sigma_f = \frac{3FL}{2bh^3} \quad (1)$$

式中 σ_f 为弯曲强度, MPa; F 为最大破坏载荷, N; L 为跨距, mm; h 为试样厚度, mm; b 为试样宽度, mm。

2 结果与分析

2.1 复合材料的微观结构

图 1 所示为 C/C-TaC 复合材料 XRD 分析结果。由图 1 可看出: 复合材料物相组成主要为 C 和 TaC。C/C-TaC 复合材料微观结构如图 2 所示。由图 2 可看出, C/C-TaC 复合材料由碳纤维、TaC、PyC、树脂炭和孔洞组成。在每根碳纤维表面外侧依次为 PyC 涂层、TaC 涂层、PyC 基体和树脂炭基体。其中经 CVI 制备的 PyC 涂层和 TaC 涂层后预制体仍呈纤维状(见图 2(c)), 但彼此靠近的碳纤维(如纤维束内)间 TaC 相呈环状连接(见图 2(a)和(b)), TaC 涂层厚度约为 0.7 μm , 这时纤维束内仍存在较多孔隙。PyC 基体则以纤维轴向为中心沉积在 TaC 周围, 进而沉积在纤维束周围, 纤维束内部孔隙全部被填充, 只有纤维束间存在较多较大的孔隙。树脂炭则在浸渍过程中填充到复合材料内部较大的孔隙处, 炭化后由于体积收缩较大而出现较多细小孔洞和裂缝(见图 2(b))。在热解炭和树脂炭的界面处存在较多裂纹, 但 TaC 与碳纤维及热解炭基体结合较好, 没有因热失配而产生裂纹, TaC 在纤维周围形成厚度均匀的管状结构。

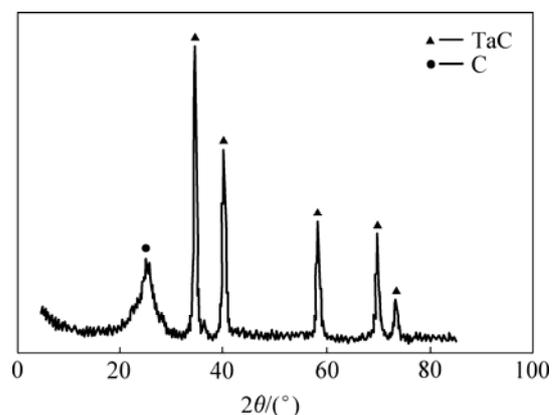


图 1 C/C-TaC 复合材料的 X 射线衍射谱
Fig.1 XRD pattern of C/C-TaC composite

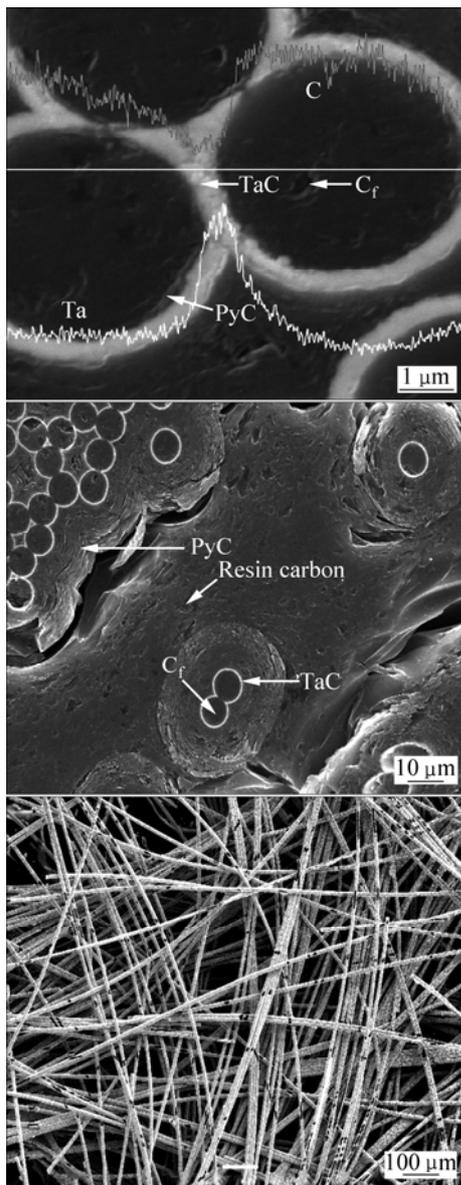


图2 C/C-TaC复合材料的微观结构

Fig.2 Microstructures of C/C-TaC composites

2.2 复合材料的力学性能

表1所列相近工艺制备的C/C复合材料和C/C-TaC复合材料的性能对比。由表1可看出：在相近体积密度条件下，C/C-TaC复合材料试样的平均抗弯强度比C/C复合材料的提高了近70%，达到270 MPa；最大断裂位移比C/C复合材料的提高了140%，达到1.2 mm。说明在碳纤维表面制备TaC涂层能显著提高C/C复合材料的力学性能。由C/C复合材料和C/C-TaC复合材料的断裂载荷—位移曲线(见图3)可知，对于C/C复合材料，随着载荷的增大，载荷—位移曲线近似呈线性快速增大，载荷达到最大后，材料强度迅速下降随即破坏，复合材料呈现典型的脆性断

裂，最大断裂应变仅为0.5 mm，基体与纤维同时断裂。对于C/C-TaC复合材料，在达到最大载荷之前，载荷—位移曲线呈非线性快速增大，当载荷达到最大值后进入一个稳定平台，随后，材料破坏，断裂位移达到1.2 mm，表现出典型的假塑性断裂。C/C-TaC复合材料比C/C复合材料具有更高的使用可靠性。

表1 C/C和C/C-TaC复合材料的性能

Table 1 Properties of C/C and C/C-TaC composites

Material	Density/ (g·cm ⁻³)	Bending strength/ MPa	Maximum fracture displacement/mm	Cavity rate/%
C/C	1.88	160	0.5	3
C/C-TaC	2.12	270	1.2	1

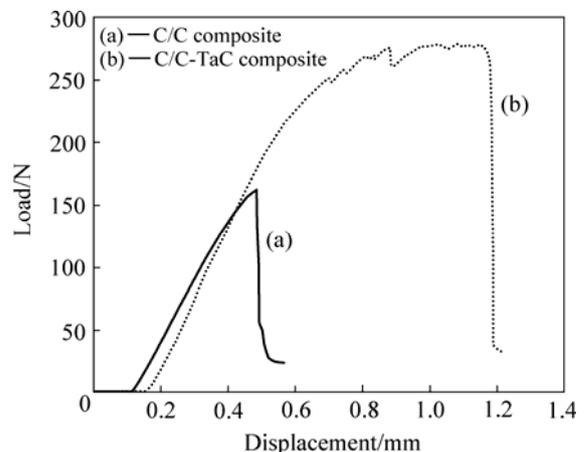


图3 C/C和C/C-TaC复合材料的断裂载荷—位移曲线

Fig.3 Load—displacement curves of C/C and C/C-TaC composites

2.3 复合材料断口形貌分析

图4所示为C/C和C/C-TaC复合材料断口的SEM像。从图4(a)和(b)可以看出，C/C复合材料材料断口比较平整，仅有少量的纤维拔出，且纤维拔出较短，拔出纤维表面粘结着较多的炭基体，热解炭基体与纤维结合较强，形成牢固的整体。当复合材料受弯曲破坏时，在试样下表面受拉应力最大处，碳纤维与基体一起发生拉伸断裂，由于纤维与基体结合较强，裂纹不易在界面处发生偏转，应力在界面处无法松弛，较高的冲击能量将直接作用于纤维上，导致纤维脆断，裂纹进而沿纵向试样内部扩展，直至整个断面断裂，断口平整，呈现明显的脆性断裂特征^[2]。从图4(c)和(d)可看出，C/C-TaC复合材料断口存在大量的纤维束拔出以及纤维逐级拔出的现象，纤维拔出后，另一半试样对应的位置留下拔出坑，坑周围基体仍结构完整，拔

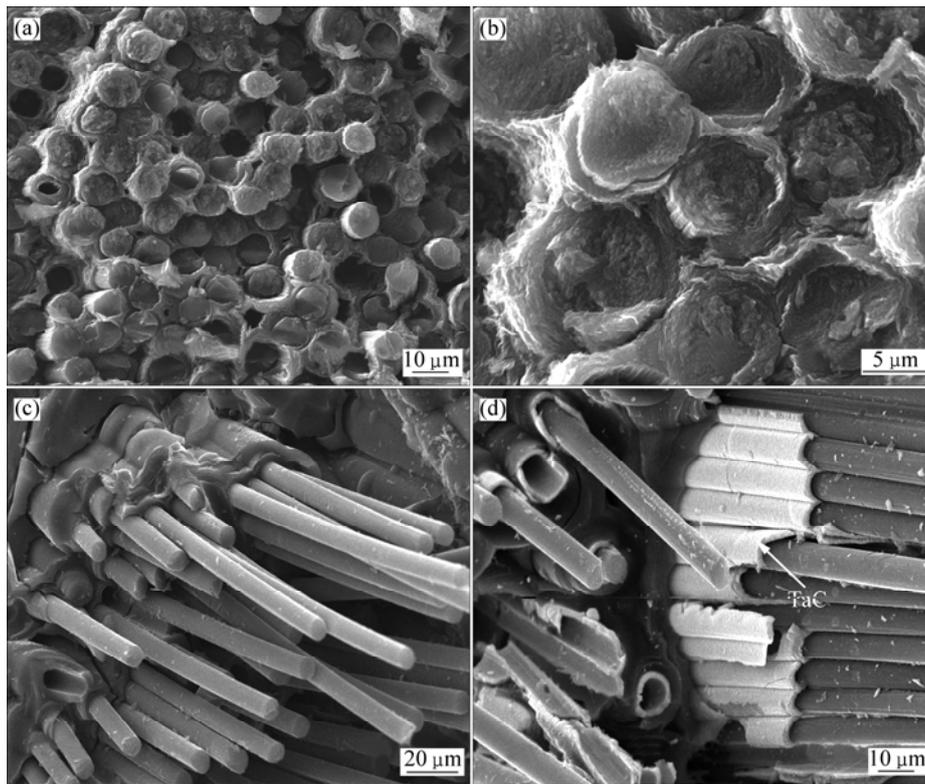


图 4 C/C 和 C/C-TaC 复合材料断口的 SEM 像

Fig.4 SEM images of fracture for C/C and C/C-TaC composites: (a), (b) C/C composites; (c), (d) C/C-TaC composites

出的纤维表面光滑, 基本没有基体粘附在表面, TaC 与纤维和炭基体结合适中。复合材料受力后, 基体中裂纹扩展到界面以后, 尖端应力在界面层得到释放, 基体中的裂纹会沿界面层发生偏转, 承载过程中基体主裂纹沿界面扩展, 使纤维与基体发生脱粘, 随着应力的进一步加大, 纤维出现断裂和拔出现象, 呈现出逐级拔出特征, 复合材料表现出良好的假塑性断裂^[2]。

2.4 C/C-TaC 复合材料的增强增韧机制

C/C-TaC 复合材料由碳纤维增强体和基体组成, 通过对碳纤维进行表面涂层改性, 复合材料的力学性能明显改善, 其增强增韧机制非常复杂。

碳纤维的弹性模量 $E_f \approx 230$ GPa, 拉伸强度 $\sigma_b \approx 2700$ GPa, 伸长率 $\delta \approx 1.4\%$ 。在 C/C-TaC 复合材料中, 当受到外加应力作用时, 假设复合材料发生应变 ε_1 。由于弹性模量 $E_f < E_m$ (其中 E_f 和 E_m 分别为碳纤维和炭基体的弹性模量), 因此复合材料还没有发生破坏时, 纤维受到的作用力小于基体受到的作用力。而基体本身的强度比碳纤维的强度低, 且由于纤维的延伸率约 1.4%, 高于炭基体, 因此炭基体先开裂, 纤维桥联出现裂纹, 然后纤维断裂。纤维的这种承载作用使得复合材料的强度得到提高^[17]。

2.4.1 碳纤维表面热解炭涂层的作用

碳纤维表面热解炭涂层除了防止 TaC 制备过程中对纤维的损伤, 还可以改变碳纤维的表面状态。热解炭涂层可以减少或修复纤维表面的缺陷及编织损伤, 减少表面裂纹, 提高纤维的单丝平均强度^[18]。在进行 CVI-TaC 涂层前进行热解炭涂层的沉积, 增加了界面和应力的缓冲层, 减少和降低了基体裂纹尖端在碳纤维表面的应力集中, 从而使碳纤维的强度得到充分利用, C/C-TaC 复合材料强度有所提高。

2.4.2 碳纤维表面 TaC 涂层的作用

均匀致密的 TaC 涂层对 C/C-TaC 复合材料力学性能的贡献主要表现为两个方面: 首先, TaC 涂层介于热解炭涂层和热解炭基体之间, 由于热膨胀系数相差很大, 从而界面处存在热应力, TaC 涂层表现为拉应力, 而周围热解炭则为压应力, 界面处存在应力集中。由于界面强度低于炭基体强度, 在承受载荷时, 当纤维所受的拉伸应力超过了界面强度时, 界面就会发生脱粘和剥离, 使应力得到释放和分散, 复合材料断裂机制由脆性断裂转变为假塑性断裂; 另一方面, TaC 均匀致密地包覆在碳纤维周围, 形成薄壁管状网络结构(见图 5), TaC 陶瓷由于本身的高强度, 从而具有一定的承载能力。基体裂纹前端扩展到 TaC 后, 受到较

大的扩展阻力, 在 TaC 管状结构周围形成桥联裂纹, TaC 管断裂后纤维继续承载, 碳纤维的强度得到最大限度发挥, 裂纹扩展消耗更多能量。TaC 管状结构本身的强度贡献以及所表现出良好的过渡、承载和传递作用使复合材料强度和韧性有明显提高。

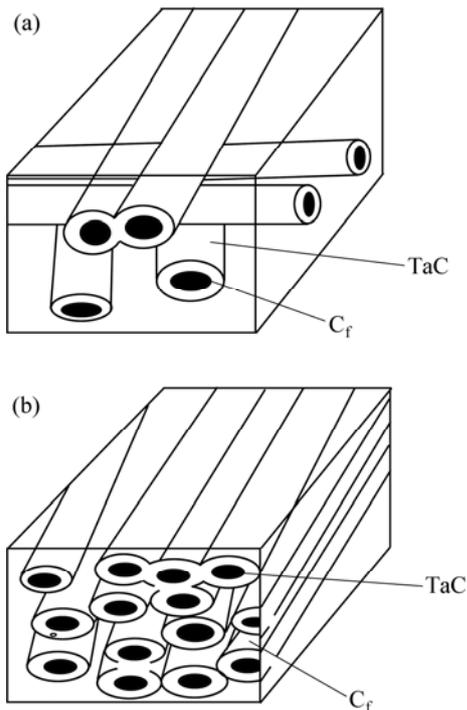


图5 CVI-TaC 管状结构

Fig.5 Cannular structures of CVI-TaC

2.4.3 复合材料界面

C/C-TaC 复合材料中 CVI-TaC 涂层的引入使得材料中界面数量增加, 且由于 TaC 与热解炭基体的热膨胀系数差异较大, 使得界面处存在热应力产生的微裂纹, 成为材料中较为薄弱的区域。在负载产生的应力作用下, 这些薄弱区域的微裂纹开始扩展、长大, 尖端应力不断在界面层得到释放, 使得 TaC 与炭基体和纤维发生脱粘, 裂纹应力得到松弛, 裂纹扩展得到减缓, 脱粘过程中复合材料中产生新的界面(见图 6(a)), 从而消耗能量使得材料的韧性增加。复合材料中在应力作用下发生的纤维/TaC、TaC/炭基体脱粘以及界面中的微裂纹使得裂纹尖端的集中应力在较大范围内得以分散进而实现尖端应力的松弛, 从而为假塑性行为的产生奠定了基础, 复合材料载荷-位移曲线出现了一个稳定的平台(见图 3)。在负载产生的应力作用下, 复合材料中的炭基体在热解炭基体与树脂炭界面处的缺陷首先发生断裂, 随着应力的进一步加大, 炭基体在应力作用下产生的裂纹扩展到 PyC/TaC 界面时, 主裂纹的应力将分散到界面处的微裂纹上, 微裂纹的不

断长大并沿界面扩展, TaC 与炭基体发生脱粘。当应力进一步加大, 尖端裂纹纵向穿过 TaC, 进入热解炭涂层, 裂纹应力再次分散并偏转, 纤维与 TaC 发生脱粘, 之后纤维断裂且拔出, 呈现出纤维的逐级拔出现象, 裂纹的扩展路径增长(见图 6(b)), 裂纹扩展消耗了更多的能量, 使得 C/C-TaC 复合材料的强度和韧性得到增强, 并表现出明显的假塑性断裂。

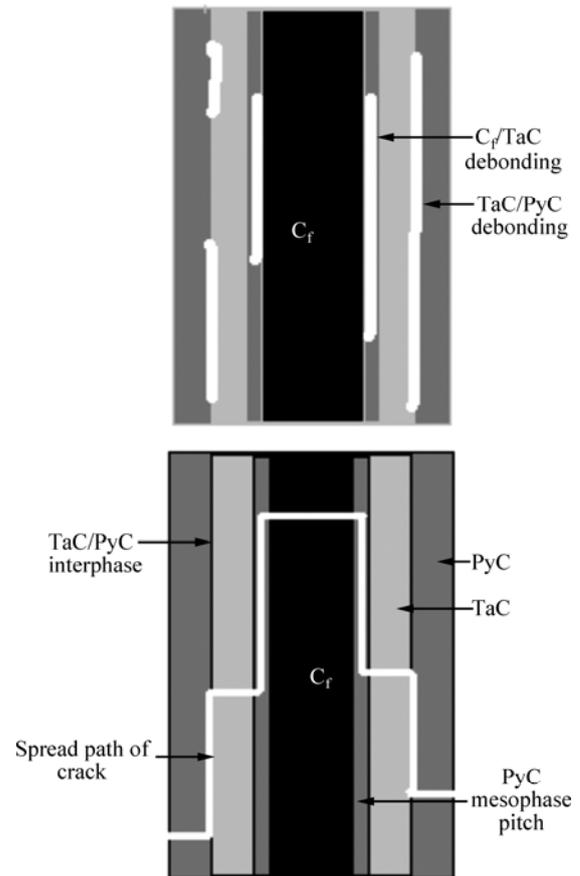


图6 C/C-TaC 复合材料裂纹扩展路线

Fig.6 Spread path of crack in C/C-TaC composite

3 结论

- 1) 在 C/C-TaC 复合材料中, TaC 以涂层形式均匀致密地包覆在碳纤维周围, 形成管状显微结构, 较大地提高了 C/C-TaC 复合材料的强度和韧性。
- 2) C/C-TaC 复合材料试样的平均抗弯强度达到 270 MPa, 比相近工艺制备的 C/C 复合材料的抗弯强度(160 MPa)提高近 70%。
- 3) C/C-TaC 复合材料最大断裂位移达 1.2 mm, 提高了 140%。
- 4) C/C-TaC 复合材料抗弯试样断口存在大量的纤

维束的拔出及纤维的逐级拔出现象,表现出良好的假塑性断裂行为。

REFERENCES

- [1] 王俊山,李仲平,敖明,许正辉,刘朗,胡子君,彭维周. 掺杂难熔金属碳化物对炭/炭复合材料烧蚀机理的影响[J]. 新型炭材料, 2006, 21(1): 9-13.
WANG Jun-shan, LI Zhong-ping, AO Ming, XU Zheng-hui, LIU Lang, HU Zi-jun, PENG Wei-zhou. Effect of doped refractory metal carbides on the ablation mechanism of carbon/carbon composites[J]. *New Carbon Materials*, 2006, 21(1): 9-13.
- [2] 熊翔,黄伯云,李江鸿,吴凤秋. 准三维C/C复合材料的弯曲性能及其破坏机理[J]. 航空材料学报, 2006, 26(4): 88-91.
XIONG Xiang, HUANG Bai-yun, LI Jiang-hong, WU Feng-qiu. Bending property and fracture mechanism of quasi-3D C/C composites[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2006, 26(4): 88-91.
- [3] FITZER E. Future of carbon-carbon composites[J]. *Carbon*, 1987, 25(2): 163-190.
- [4] LIN Teng. Mechanical behavior of two-dimensional carbon/carbon composites with interfacial carbon layers[J]. *Carbon*, 1993, 37(12): 2011-2019.
- [5] THOMAS C R. Essentials of carbon-carbon composites[M]. London: The Royal Society of Chemistry, 1993: 154-160.
- [6] 宋学智,李长德,魏化震. 固体火箭发动机喷管用烧蚀隔热材料研究进展[J]. 火箭技术, 1998, 9(4): 11-21.
SONG Xue-zhi, LI Chang-de, WEI Hua-zhen. Advanced of researching of ablative and thermal insulating materials used in the solid rocket motor nozzle[J]. *Missile and Rocket Techniques*, 1998, 9(4): 11-21.
- [7] 张立同,成来飞,徐永东. 新型碳化硅陶瓷基复合材料的研究进展[J]. 航空制造技术, 2003(1): 24-32.
ZHANG Li-tong, CHENG Lai-fei, XU Yong-dong. Progress in research work of new CMC-SiC[J]. *Aeronautical Manufacturing Technology*, 2003(1): 24-32.
- [8] 韩秀峰,张立同,成来飞,徐永东. 基体改性对碳纤维增韧碳化硅复合材料结构与性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(7): 871-874.
HAN Xiu-feng, ZHANG Li-tong, CHENG Lai-fei, XU Yong-dong. Influence of matrix modification on microstructure and properties of carbon fiber reinforced silicon carbide composites[J]. *Journal of The Chinese Ceramic Society*, 2006, 34(7): 871-874.
- [9] 张勇,周声劼,夏金童. 炭/炭复合材料高温抗氧化研究进展[J]. 炭素技术, 2004, 23(4): 20-25.
ZHANG Yong, ZHOU Sheng-ji, XIA Jin-tong. Progress in research on high temperature oxidation-resistance of carbon/carbon composites[J]. *Carbon Techniques*, 2004, 23(4): 20-25
- [10] 崔红,苏君明,李瑞珍,李贺军,康沫狂. 添加难熔金属碳化物提高C/C复合材料抗烧蚀性能的研究[J]. 西北工业大学学报, 2000, 18(4): 669-673.
CUI Hong, SU Jun-ming, LI Rui-zhen, LI He-jun, KANG Mo-kuang. On improving anti ablation property of multi matrix C/C to withstand 3 700 K[J]. *Journal of Northwestern Polytechnical University*, 2000, 18(4): 669-673.
- [11] LAMOUREUX F, BERTRAND S, PAILLER R, NASLAIN R, CATALDI M. Oxidation-resistant carbon-fiber-reinforced ceramic-matrix composites[J]. *Composites Science and Technology*, 1999, 59: 1073-1085.
- [12] 陈招科,熊翔,李国栋,肖鹏,张红波,尹健,黄伯云. 工艺参数对CVI-TaC沉积速率的影响[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(12): 2047-2053.
CHEN Zhao-ke, XIONG Xiang, LI Guo-dong, XIAO Peng, ZHANG Hong-bo, YIN Jian, HUANG Bai-yun. Influences of process parameters on deposition rate of CVI-TaC[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2006, 16(12): 2047-2053.
- [13] 闫志巧,熊翔,肖鹏,李江鸿. 液相浸渍C/C复合材料反应生成TaC的形貌及其形成机制[J]. 无机材料学报, 2005, 20(5): 1195-1200.
YAN Zhi-qiao, XIONG Xiang, XIAO Peng, LI Jiang-hong. Morphology and formation mechanism of TaC made by liquid phase infiltration method in C/C composites[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2005, 20(5): 1195-1200.
- [14] HE Han-wei, ZHOU Ke-chao, XIONG Xiang. Preparation of anti-ablation TaC coating on C/C composite material[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2004, 33(5): 490-493.
- [15] 余慧琴,陈长乐,邹武,闫联生. C/C-SiC复合材料的制备与性能[J]. 宇航材料工艺, 2001, 31(2): 28-32.
YU Hui-qin, CHEN Chang-le, ZOU Wu, YAN Lian-sheng. Fabrication and properties of C/C-SiC composites[J]. *Aerospace Materials & Technology*, 2001, 31(2): 28-32.
- [16] 聂景江,徐永东,张立同,陈来飞,马军强. 化学气相渗透法制备三维针刺C/SiC复合材料的烧蚀性能[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(10): 1238-1242.
NIE Jing-jiang, XU Yong-dong, ZHANG Li-tong, CHEN Lai-fei, MA Jun-qiang. Ablation properties of three dimensional needled C/SiC composites by the chemical vapor infiltration[J]. *Journal of The Chinese Ceramic Society*, 2006, 34(10): 1238-1242.
- [17] 作亚红. 纤维增强陶瓷基复合材料的强化、韧化机制[J]. 北京石油化工学院学报, 2003, 11(3): 34-37.
WU Ya-hong. Strength and toughness of fiber reinforced ceramic matrix composites[J]. *Journal of Beijing Institute of Petro-chemical Technology*, 2003, 11(3): 34-37.
- [18] 张红萍,唐爱东. 碳纤维表面用化学沉积法涂覆碳化硼的研究[J]. 炭素技术, 2004, 23(5): 1-5.
ZHANG Hong-ping, TANG Ai-dong. Study on the carbon fiber coated continually with B₄C by CVD method[J]. *Carbon Techniques*, 2004, 23(5): 1-5.