

C/C 复合材料表面 TaC 涂层的制备和生成机制

李江鸿, 张红波, 熊翔, 肖鹏, 黄伯云

(中南大学粉末冶金国家重点实验室, 湖南长沙 410083)

摘要:报道了一种在 C/C 复合材料基体上制备抗烧蚀 TaC 涂层的新方法。采用红外光谱、XRD 及 SEM 表征了生成 TaC 涂层的 Ta 源: $TaO_2F \cdot rH_2O \cdot TaF_5$ 。采用 SEM 观察了不同温度下转变生成的 TaC 涂层的形貌。在 1200 °C 高温热处理, TaC 涂层形貌为细颗粒状, 在 1800 °C 高温热处理后, TaC 涂层为柱状晶。TaC 的生成机制为: $TaO_2F \cdot rH_2O \cdot TaF_5$ 高温分解凝聚生成的 Ta_2O_5 沉积在 C/C 复合材料基体表面, 碳原子在 Ta_2O_5 中扩散反应生成 TaC, TaC 涂层形貌可由生成 Ta_2O_5 的凝聚成核理论解释。

关键词: TaC 涂层; 制备; 生成机制

中图分类号: TB332

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)03-0496-04

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它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。

外涂层法是有有效抗氧化抗烧蚀措施, 在 1923 K 以下, SiC、Si₃N₄、MoSi₂、硼玻璃等涂层有很好的防氧化作用。但这些涂层只能作为中低温抗氧化、耐烧蚀涂层, 在 2273 K 及更高温度下的抗氧化、耐烧蚀性能一直不令人满意。如 SiC 在 2000 K 以上发生活性氧化和 β-SiC 变为 α-SiC 的相转变, 其力学性能及抗氧化、耐烧蚀性很快下降^[2]。TaC 具有高熔点(3880 °C)、高硬度和高化学稳定性、耐蚀和耐冲击性的优点。而且, 在高温下, TaC 材料力学性能好, 大大超过最好的多晶石墨, 是在 2900~3200 °C 范围内能保持一定力学性能的材料^[3]。美、俄、法等国家近年来提出应用 TaC、ZrC、SiC、HfC 等难熔碳化物涂层来提高 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。Choury 也指出, 研制能承受 3700 °C 以上的喉衬材料, 必须将 TaC 等难熔金属碳化物加到 C/C 材料中^[4]。国内也开展了 TaC 改性 C/C 复合材料的研究^[5-7]。碳化钽涂层的制备有 3 种基本的方法, 即化学气相沉积(CVD)、化学气相反应(CVR)、物理气相沉

积(PVD)。CVD 工艺有许多优点, 国内李国栋等^[8,9]已成功制备出低应力、无裂纹的 TaC 涂层, 但 TaC 的先驱体气源合成难度较大, 对设备要求高, 周期长。何捍卫^[10-12]采用 TaCl₅ 与乙醇混合也成功制备出 TaC 涂层, 但需多次涂层, 且所用钽源为价格昂贵的 TaCl₅。本实验报道一种制备 TaC 涂层的新技术, 即采用一种自行配制的白色粉末喷洒在炭基体上, 再通过高温处理在 C/C 复合材料基体表面生成 TaC 涂层。

1 实验

实验所用的含钽呋喃树脂自行配制。HF 为分析纯, 浓度不小于 40%。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 < 100 μm。C/C 复合材料基体为针刺准三维碳纤维坯体经 CVI 致密至 1.6 再补充浸渍树脂增密到 1.8 g/cm³。

将 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于 60~90 °C 水浴加热, 其中 HF 酸与钽粉的质量比为 1.1~1.8。试验过程中发现 Ta 粉迅速溶解, 同时可见气体冒出。待反应完成后过滤得到 TaF₅ 溶液。将 TaF₅ 溶液于 150 °C 烘箱中干燥, 最后得到白色粉末。将白色粉末涂覆在 C/C 复合材料基体上。

将涂覆有白色粉末的 C/C 复合材料于真空感应炉中进行 1200 和 1800 °C 高温热处理, 热处理时采用氩气保护, 升温速率为 20 °C/min。

采用红外光谱和 X 射线衍射分析白色粉末的成分。采用 SDTQ600 同步热分析仪在室温~1000 °C 对白

收稿日期: 2008-02-19

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

作者简介: 李江鸿, 女, 1975 年生, 博士生, 中南大学粉末冶金研究院, 湖南长沙 410083, 电话: 0731-8836877, E-mail: ljh138@mail.csu.edu.cn

色粉末进行 DSC-TG 分析, 试验升温速率为 20 °C/min, 流动氩气保护。采用 X 射线衍射(XRD, CuK α)和扫描电镜(SEM, JSM-6301F)分别分析和观察涂层的成分和形貌。

2 结果与讨论

2.1 TaC 涂层的 XRD 分析

对分别经 1200 和 1800 °C 高温热处理后试样表面进行 XRD 分析, 结果见图 1。由图 1 可看出, C/C 复合材料表面所生成的物质主要为面心立方的 TaC 相。

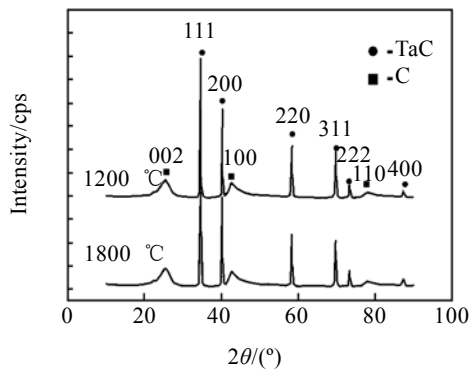


图 1 碳化钽涂层的 X 射线衍射图谱

Fig.1 XRD patterns of tantalum carbide coating

2.2 TaC 涂层的 SEM 观察

图 2 为不同温度下生成的碳化钽涂层的 SEM 照片。两种不同温度下生成的 TaC 涂层形貌存在显著差

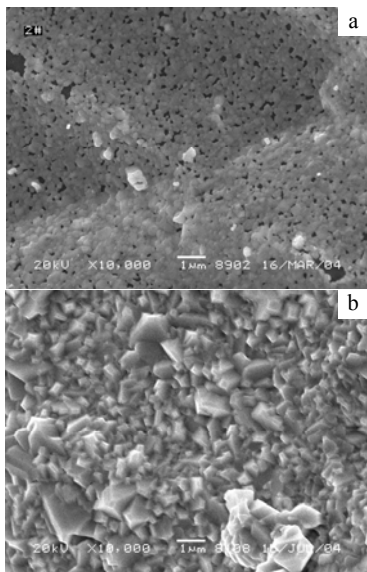


图 2 不同温度下 TaC 涂层的 SEM 照片

Fig.2 SEM morphology of TaC coating at different temperatures: (a) 1200 °C and (b) 1800 °C

异。1200 °C 下生成的 TaC(Fig.2a)主要呈球状, 直径远小于 1 μm , 比钽粉和炭反应生成的 TaC 颗粒更细^[13]。而在 1800 °C 下, TaC 不再为颗粒状, 涂层微观上也更为致密, TaC 晶粒交错生长, 有清晰的层状生长取向, 呈现柱状结构(Fig.2b)。

2.3 TaC 涂层的生成机制

图 3 为所制备的白色粉末的 SEM 照片。从图 3 可以看出, 白色粉末颗粒基本呈球形, 直径为几十至几百个纳米。图 4 为白色粉末的 X 射线衍射分析。从图 4 可以看出, 白色粉末的成分为 TaO₂F。图 5 为 TaO₂F 白色粉末的红外光谱分析。从图 5 可以看出, 在 3581.01 和 1633.48 cm^{-1} 处均出现了明显的吸收峰, 这说明白色粉末中含有水分(TaO₂F·r H₂O)。

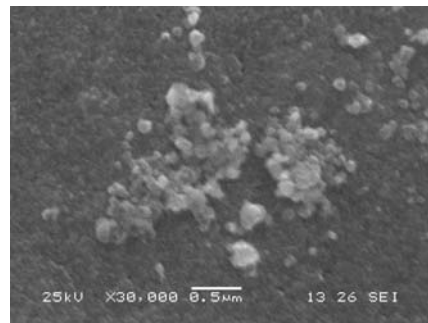


图 3 白色粉末的 SEM 照片

Fig.3 SEM morphology of white powder

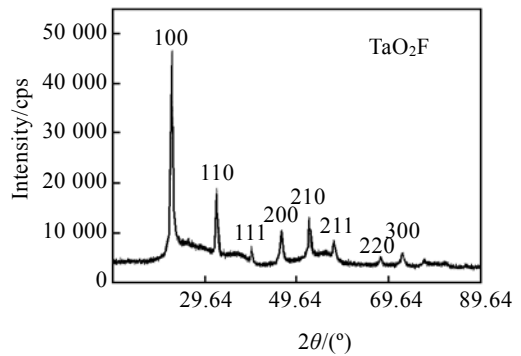


图 4 白色粉末的 X 射线衍射图谱

Fig.4 XRD pattern of white powder

为明确白色粉末在热处理过程中转变生成 TaC 的机制, 对白色粉末在室温~1000 °C 流动氩气保护气氛下进行 DSC-TG 分析, 其分析曲线如图 6 所示。从图 6 可以看出, 白色粉末的 TG 曲线大致可分为 AB、BC、CD 和 DE 4 个阶段。

AB 段: 室温~238 °C, 该阶段为少量物理吸附的 H₂O 的挥发。同时从 DSC 曲线上可发现有吸热峰 M。

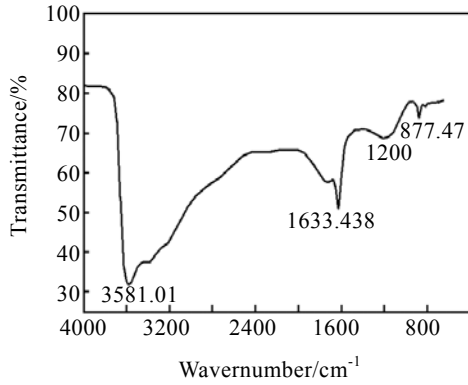


图 5 白色粉末的红外光谱
Fig.5 FTIR results of white powder

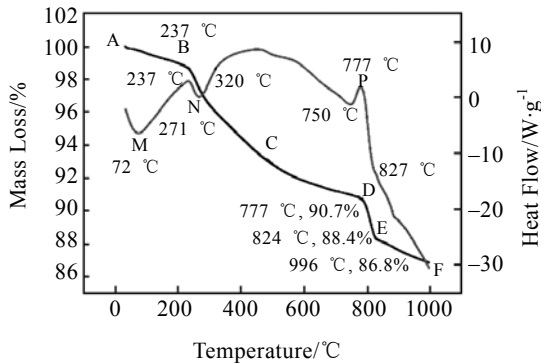
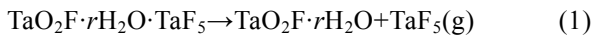
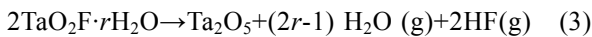
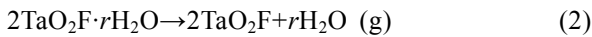


图 6 TaO₂F·rH₂O 的 DSC-TG 曲线(0~1000 °C)
Fig.6 DSC-TG results of TaO₂F·rH₂O at 0~1000 °C

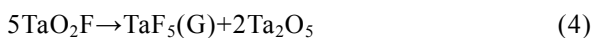
BC 段(230~320 °C): 该区间存在吸热峰 N, 与 TaF₅ 的沸点温度 229 °C 相吻合, 所以可推断该白色粉末中含少量未水解完的 TaF₅ 晶体。由于 TaF₅ 沸点低, 在 X 射线物相分析时转变成气态, 因而未被检测出。因此可假设白色粉末的分子式为 TaO₂F·rH₂O·TaF₅。



CD 段(320~777 °C): TaO₂F·rH₂O 发生反应(2)和(3)。

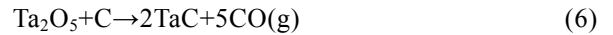
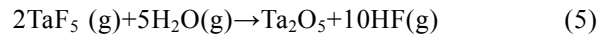


DE 段(777~824 °C): 残余的 TaO₂F 发生如下的分解反应, 对应图 6 中的放热峰 P。由于 TaO₂F 分解放出 TaF₅ 气体, 所以该阶段失重速率也较快。



EF 段: 此阶段应没有明显的化学反应, 继续失重可能是因为在 DE 段释放的 TaF₅ 气体少量被 Ta₂O₅ 吸附, 当继续升高温度时, 少量被吸附的 TaF₅ 气体被排出。

在热处理炉中: 除了发生上述式(1)~式(4)的反应, 还发生下述式(5)和式(6)的反应。



计算反应式(6)的生成自由能:

$$\begin{aligned} \Delta G_T^0 &= \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT - TdT - T\Delta S_{298}^0 - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \\ &= 1188.40 - 0.86T (\text{kJ/mol}) \end{aligned} \quad (7)$$

当温度为 1200 °C 时:

$$\Delta G_{1473}^0 = -79.98 (\text{kJ/mol}) < 0 \quad (8)$$

证明 Ta₂O₅ 和 C 能反应生成 TaC。式(2)、(3)生成的 Ta₂O₅ 和 C 按式(6)反应生成 TaC 颗粒。

Ta₂O₅ 晶核为球形, 对于临界晶核的形成速率, 别克(Becker)和道林(Doring)提出了如下关系式^[14]:

$$I = z \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{max}}}{kT}\right) \quad (9)$$

式中 z 为常数。

根据式(9)可知, 形核速率随沉积温度的提高呈指数增长。当反应温度较低时(1200 °C), 形核速率慢, 由液相析出固相过冷度大, 形成的 Ta₂O₅ 新相很快冷却为固态并沉积在炭基体上, 碳原子在 Ta₂O₅ 中扩散反应生成 TaC 颗粒, TaC 颗粒保留了 Ta₂O₅ 沉积时的形貌。液滴在表面能的作用下呈球形^[5], 沉积形貌为固态颗粒相互堆积; 当反应温度较高时(1800 °C), 形核速率大, 形核数目急剧增加, 生成的 Ta₂O₅ 液滴来不及冷却为固态, 在固气两相间存在液相界面层, 液滴之间相互融合在一起, 因此析出的固态 Ta₂O₅ 为柱状晶, 而碳在 Ta₂O₅ 柱状晶中扩散生成的 TaC 也为柱状晶。

3 结 论

1) 采用涂覆 TaO₂F·rH₂O·TaF₅, 经高温热处理可以在 C/C 复合材料基体上制得 TaC 涂层。

2) 1200 °C 高温热处理生成的 TaC(涂层)为细颗粒状, 1800 °C 高温热处理生成的 TaC(涂层)为柱状晶。

3) TaC 的生成机制为: TaO₂F·rH₂O·TaF₅ 高温分解凝聚生成的 Ta₂O₅ 沉积在 C/C 复合材料基体表面, 碳原子在 Ta₂O₅ 中扩散反应生成 TaC。

参考文献 Reference

[1] Paulmier T, Balat-Pichelin M, Quéau D L. *Applied Surface Science*[J], 2005, 243: 376
[2] Westwood M E, Webster J D. *J Mater Sci*[J], 1996, 31: 1389
[3] Lu Jiade (卢嘉德). *Journal of Solid Rocket Technology*(固体

- 火箭技术[J], 2001, 24(1): 46
- [4] Choury J J. *AIAA Paper*[J], 1976, No.76-609
- [5] Li Jianghong(李江鸿), Zhang Hongbo(张红波), Xiong Xiang(熊翔) et al. *Journal of Inorganic Materials* (无机材料学报)[J], 2007, 22(5): 973
- [6] Yan Zhiqiao(闫志巧), Xiong Xiang(熊翔), Xiao Peng(肖鹏) et al. *Journal of Inorganic Materials* (无机材料学报)[J], 2005, 20(5): 1195
- [7] Xiang Hua(相华), Xu Yongdong(徐永东), Zhang Litong(张立同) et al. *Journal of Inorganic Materials* (无机材料学报)[J], 2006, 21(4): 893
- [8] Li Guodong(李国栋), Xiong Xiang(熊翔). *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程)[J], 2005, 3: 155
- [9] Li Guodong(李国栋), Xiong Xiang(熊翔), Huang Baiyun(黄伯云). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2005, 15(4): 565
- [10] He Hanwei(何捍卫), Zhou Kezhao(周科朝), Xiong Xiang(熊翔). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2004, 33(5): 490
- [11] He Hanwei, Zhou Kezhao, Xiong Xiang. *J Mater Sci Technol*[J], 2005, 21(3): 381
- [12] He Hanwei, Zhou Kezhao, Xiong Xiang. *Materials Letters*[J], 2006, 60(28): 3409
- [13] Yan Zhiqiao(闫志巧), Xiong Xiang(熊翔), Xiao Peng(肖鹏) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(A02): 209
- [14] Chulsoo K. *Deformation Behaviour and Microstructure of TaC, and Processing of C-TaC Composites*[D]. USA: Michigan State University, 1991

Preparation and Formation Mechanism of TaC Coating on Carbon/Carbon Composites

Li Jianghong, Zhang Hongbo, Xiong Xiang, Xiao Peng, Huang Baiyun

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

Abstract: A new technology for preparation of TaC coating on Carbon/carbon composites is reported. TaC was turned from $TaO_2F \cdot rH_2O \cdot TaF_5$, which was characterized by FITR, XRD and SEM. The morphologies of TaC coating at different temperatures were observed by SEM. At 1200 °C, the TaC coating shows the particular form. When the heat treatment temperature increased to 1800 °C, the TaC coating was mainly columnar. The formation mechanism of TaC is that Carbon atom diffuse into Ta_2O_5 deposit, which is coming from $TaO_2F \cdot rH_2O \cdot TaF_5$ and reacted into TaC at high temperature. The morphology of TaC coating can be interpreted by the theory of Ta_2O_5 deposited nucleation.

Key words: TaC coating; preparation; formation mechanism

Biography: Li Jianghong, Candidate for Ph. D., State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, P. R. China, Tel: 0086-731-8836877, E-mail: ljh138@mail.csu.edu.cn