

# C/C—ZrC 复合材料的制备及力学性能

杨鑫 黄启忠 苏哲安 常新 张明瑜

(中南大学粉末冶金国家重点实验室,长沙 410083)

**文 摘** 采用基体改性技术将 ZrC 引入 C/C 复合材料中,制备了一种 C/C—ZrC 复合材料。借助 X 射线衍射仪、扫描电镜及能谱等手段,对材料的微观结构进行了表征,采用三点弯曲试验研究了材料的力学性能,讨论了 ZrC 的添加对复合材料断裂行为的影响。结果表明:引入的 ZrC 相在材料中分布较连续,与 C/C 复合材料相比,ZrC 的引进使得复合材料的弯曲强度有所提高,但断裂模式由假塑性变为脆性断裂,其原因与材料中碳纤维与基体较强的界面结合有关。

**关键词** C/C 复合材料,抗烧蚀,力学性能,ZrC

## Preparation and Mechanical Properties of C/C—ZrC Composites

Yang Xin Huang Qizhong Su Zhean Chang Xin Zhang Mingyu

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

**Abstract** C/C—ZrC composites were fabricated by inner-modification method via introducing ZrC into C/C composites. The structure and morphology of the composites were characterized by XRD, SEM and EDS analysis, and the mechanical properties of the materials were investigated by three point bending tests. The effect of ZrC additives on fracture behavior of the composites was studied. The results show that the ZrC phase reveals a continuous distribution in the composites. Compared with carbon/carbon composites without ZrC additives, the flexural strength of C/C—ZrC composites was increased by about 33.39% than that of the naked C/C composites, and the fracture mode of the composites was transformed from toughness to brittleness after the ZrC addition. The change of the fracture mode was mainly caused by to the strong interface combination between the carbon fibers and the substrate.

**Key words** C/C composites, Ablation resistance, Mechanical properties, ZrC

### 1 前言

C/C 复合材料已成为宇航工业和其他领域耐热结构的关键材料,广泛应用于航天飞机鼻锥帽和机翼前缘的热防护系统、洲际导弹的端头帽、火箭发动机喷管、飞机刹车盘等,并显示出极大的优越性<sup>[1~3]</sup>。作为飞行器前缘等领域的理想候选材料,烧蚀性能是决定其可靠性、准确性和可操作性的的重要因素。为实现飞行器高升阻比和保持良好的气动外形,必须进一步提高 C/C 复合材料的高温烧蚀性能以满足使用要求。

近年来,美、俄、法等国家在 C/C 复合材料中添加 TaC、ZrC、HfC 等难熔碳化物来提高 C/C 复合材料的抗冲刷、烧蚀能力,以承受更高的燃气温度或更

长的工作时间<sup>[4~5]</sup>。ZrC 具有高熔点(3 540℃)、高强度、高硬度和良好的抗热震性能,是一种耐腐蚀、化学稳定性好的高温结构材料<sup>[6~7]</sup>。在高温氧化环境中,其氧化产物 ZrO<sub>2</sub> 不但熔点高(2 770℃),而且具有相对低的蒸气压和热导率,因此,采用 ZrC 对碳基体进行改性是超高温防热结构复合材料的发展方向<sup>[8~9]</sup>。本文采用基体改性技术在 C/C 复合材料中引入 ZrC,制备了一种新型的 C/C—ZrC 复合材料,研究了材料的微观结构和力学性能,并结合扫描电镜和能谱分析对试验结果进行了讨论。

### 2 实验

#### 2.1 试样制备

C/C 复合材料的预制体为宜兴天鸟高新技术有

收稿日期:2009-09-20

基金项目:国家“973”计划项目(2006CB600901),国家自然科学基金项目(50802115)资助

作者简介:杨鑫,1983 年出生,博士研究生,主要从事耐高温碳/陶基复合材料的研究。E-mail: polarxin@yahoo.com.cn

限公司生产的针刺叠碳毡,采用化学气相沉积工艺对碳纤维预制体进行增密。增密工艺以丙烯为碳源气体,氮气为载气,沉积温度为 850~1 050℃。引入 ZrC 制得的 C/C-ZrC 复合材料最终密度为 1.9 g/cm<sup>3</sup>。作为对比试验所用的纯 C/C 复合材料试样随炉采用同种沉积增密工艺制备,后期采用树脂加压浸渍-炭化增密工艺。树脂浸渍以呋喃树脂为原料,浸渍温度为 180℃,压力 1.6 MPa;炭化温度为 1 000℃,保温 2 h。经化学气相沉积和浸渍-炭化补充增密工艺制得的纯 C/C 复合材料密度为 1.75 g/cm<sup>3</sup>。当试样制备完成后,用精确天平称量试样的质量为  $m$ ,此时试样中的 ZrC 含量可通过下式计算:

$$\text{ZrC} = [\Delta m \cdot M_{\text{ZrC}} / (m \cdot M_{\text{Zr}})] \times 100\%$$

式中, $\Delta m$  为浸渍石墨化处理后试样中 Zr 的增加质量, $M_{\text{ZrC}}$ 和  $M_{\text{Zr}}$ 分别为 ZrC 和 Zr 的相对分子质量。

## 2.2 性能测试

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组成,用扫描电镜(SEM)观察试样的显微结构和断口形貌,并采用扫描电镜配套能谱分析仪(EDS)进行微区成分分析,在美国 Instron3369 材料力学试验机上测试材料的三点弯曲强度。

## 3 结果与讨论

### 3.1 C/C-ZrC 复合材料的组织结构

图 1 为 C/C-ZrC 复合材料的 XRD 衍射分析结果,可以看出复合材料的物相组成主要为 C 和 ZrC。图谱中未出现其他物质的衍射峰,说明引入材料中的锆源能与碳基体完全反应生成 ZrC。

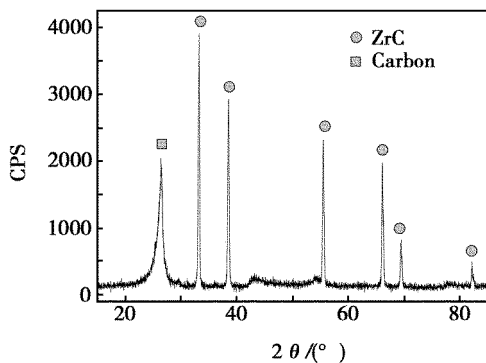
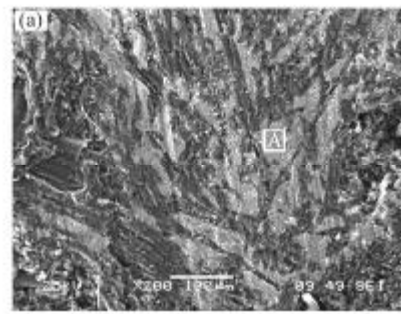


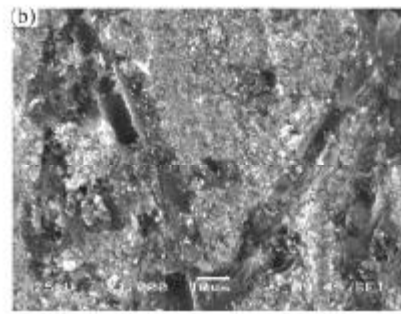
图 1 C/C-ZrC 复合材料的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of C/C-ZrC composites

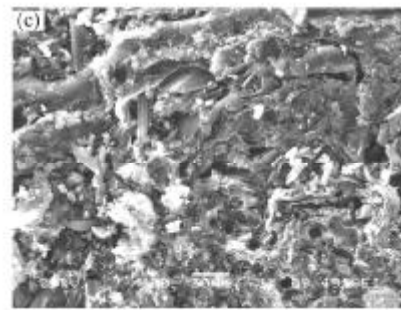
图 2 为 C/C-ZrC 复合材料微观结构形貌图片及能谱分析结果。可知,复合材料主要由衬度高的白亮相及衬度较低的灰色相组成,白亮相处 Zr 元素含量较高,其主要组成相为 ZrC,而灰色相处所含碳元素量却很高,说明其主要由热解碳或碳纤维组成。



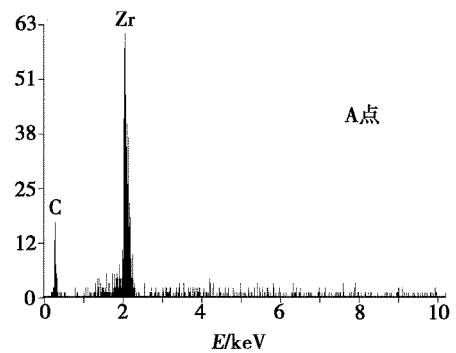
(a) ZrC 在复合材料中的宏观分布形貌



(b) 呈偏聚形态分布的 ZrC



(c) 离散形态分布的 ZrC



(d) ZrC 相的能谱分析

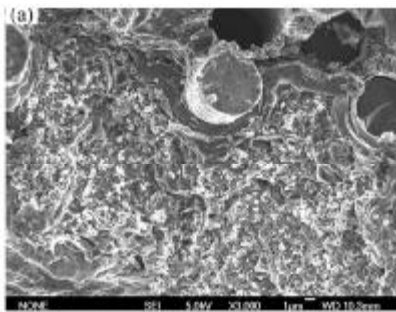
图 2 C/C-ZrC 复合材料的微观结构及能谱分析结果

Fig. 2 SEM micrographs and EDS analyses of C/C-ZrC composites

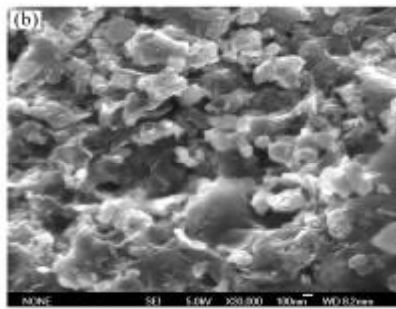
此外,从图 2(a)中可以看出,形成的 ZrC 相以局部偏聚形式存在于复合材料中。虽然生成的 ZrC 以局部偏聚形式存在于复合材料中,但材料本身并未因其与碳基体线胀系数相差悬殊而产生裂纹。由图 2

(b)可以观察到,ZrC 与周围的碳基体结合完好,且结合处并未产生裂纹,说明在后续的热解过程中,热解碳有效愈合了材料制备过程中产生的裂纹、孔洞等缺陷从而使材料的结构进一步提高。另外,后续的沉积增密工艺还使得生成的 ZrC 被沉积碳包围并以离散形式大量分散在碳基体中[图 2(c)],ZrC 在碳基体中的离散分布可形成大量的相界面,有利于缓解 ZrC 因体积变化而产生的热应力,大大降低了裂纹的产生几率。

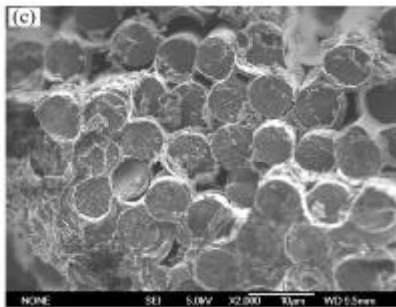
图 3 为 C/C-ZrC 复合材料高分辨显微形貌照片。可进一步观察到,反应生成的 ZrC 主要以纳米颗粒的形式均匀分散在热解碳中[图 3(a)、(b)],在沉积过程中,这些纳米 ZrC 颗粒能提供大量的沉积活性位,热解碳经形核长大后便与 ZrC 颗粒连成整体,形成了紧密的包覆夹杂结构,实现了 ZrC 的连续弥散分布。与此同时,反应生成的纳米 ZrC 颗粒还填充在碳纤维之间的孔隙处[图 3(c)],且黏附在纤维表面呈径向分布[图 3(d)]。



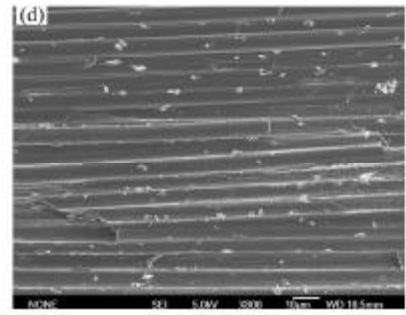
(a) 被热解碳包裹的纳米 ZrC 颗粒



(b) 纳米 ZrC 颗粒形貌图



(c) 填充在碳纤维间孔隙处的纳米 ZrC 颗粒



(d) 沿碳纤维表面呈径向分布的纳米 ZrC 颗粒

图 3 C/C-ZrC 复合材料的高分辨 SEM 形貌

Fig.3 Morphologies with higher magnification showing ZrC phase particles in C/C-ZrC composites

### 3.2 C/C-ZrC 复合材料的力学性能

表 1 为 C/C 和 C/C-ZrC 复合材料的性能对比,可以看出,在密度相差不大时,C/C-ZrC 复合材料试样的弯曲强度为 102 MPa,而 C/C 复合材料试样的弯曲强度只有 76.3 MPa,相比之下,其强度提高了 33.4%,但最大断裂位移明显降低,仅为 0.26 mm。C/C-ZrC 复合材料弯曲强度的提高主要与其相对高的密度有关,主要原因在于:在碳纤维体积分数相同的情况下,材料密度越高,则单根纤维之间以及纤维束与纤维束之间的结合强度就越高,材料内部承受外部载荷面积变大,复合材料的强度就越高<sup>[10]</sup>。另外,ZrC 的引入可能对基体起到了一定的弥散增强作用,从而有利于材料强度的提高。

表 1 C/C 和 C/C-ZrC 复合材料的性能  
(力学性能测试方向为  $xz$ )

Tab.1 Properties of C/C and C/C-ZrC composites

材料	ZrC/% (质量分数)	密度 / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	弯曲强度 / $\text{MPa}$	最大断裂位移 / $\text{mm}$
C/C	0	1.75	76.3	2.74
C/C-ZrC	36.64	1.90	102	0.26

图 4 为 C/C 和 C/C-ZrC 复合材料的断裂载荷-位移曲线。对于 C/C 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,当达到最大载荷后,载荷并未急速减小,而是呈现波折、台阶式的缓慢下降趋势[图 4(a)],说明试样为明显的韧性断裂,具有假塑性断裂特征。但在 C/C 基体内引入 ZrC 相后,材料的断裂模式发生了明显的变化,当载荷达到最大值后便迅速下降,载荷-位移曲线未出现过渡平台区[图 4(b)],试样呈现出脆性断裂特征。

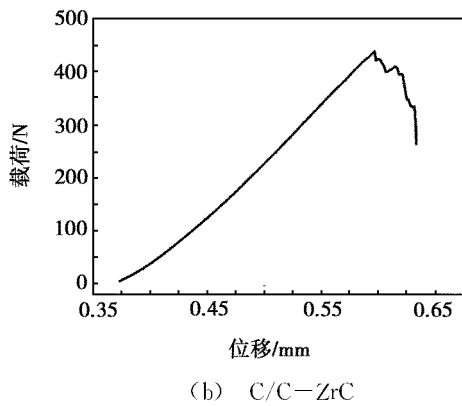
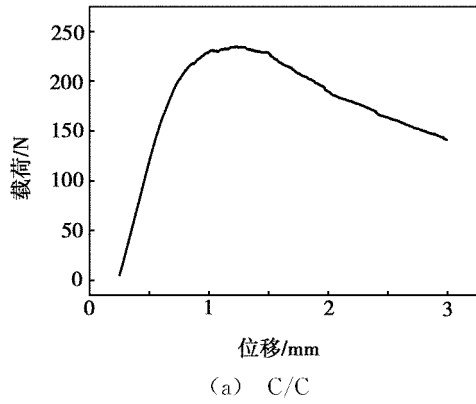


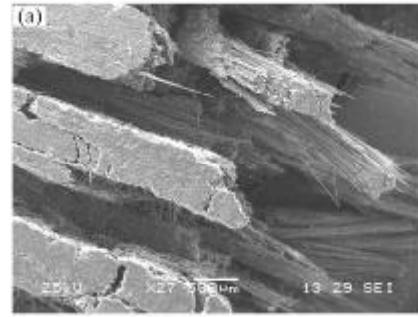
图 4 C/C 和 C/C-ZrC 复合材料的断裂载荷—位移曲线

Fig. 4 Load-displacement curves of C/C and C/C-ZrC composites

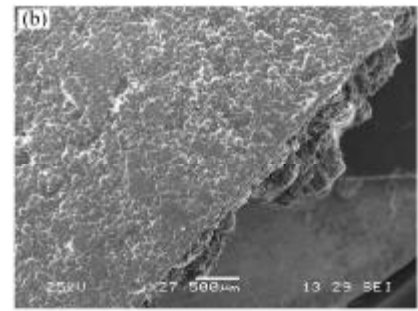
图 5 为复合材料试样的宏观断口形貌图。从图 5(a)中可以看出,C/C 复合材料断口极不规则,呈典型的锯齿状,断口处纤维拔出多而长,且被拔出的纤维形貌完整,与基体分界明显,说明碳纤维与基体形成了弱的界面结合。这种较弱的界面结合使得材料在弯曲变形时,易产生脱粘和纤维拔出,在缓解裂纹尖端应力集中时还能吸收大量能量,大大地提高了材料的断裂韧性<sup>[11]</sup>。图 5(b)为 C/C-ZrC 复合材料试样断口的 SEM 照片,对比图 5(a)可以发现,C/C-ZrC 复合材料断口相对平直、平整,纤维拔出较少,且纤维拔出长度明显变短,进一步说明该试样为脆性断裂方式。

为了解复合材料断裂模式转变原因,对其断口进行更细致的显微形貌观察,由图 6 可以看出,在弯曲载荷作用下 C/C-ZrC 复合材料中的碳纤维发生了整齐脆断[图 6(a)],局部虽有少量的纤维拔出,但纤维拔出较短,长度仅有几十微米[图 6(b)]。此外,拔出的纤维表面还粘结着大量的碳基体,说明热解碳与纤维结合较强,彼此间形成了牢固的界面结合。在复合材料承受弯曲载荷过程中,由于碳纤维与基体结合较强,裂纹不易在界面发生偏转,应力在界面处无法

松弛,纤维上将产生大量应力集中,较高的冲击能量将直接作用于纤维上,从而导致纤维发生整齐脆断,致使材料呈现典型的脆性断裂特征。



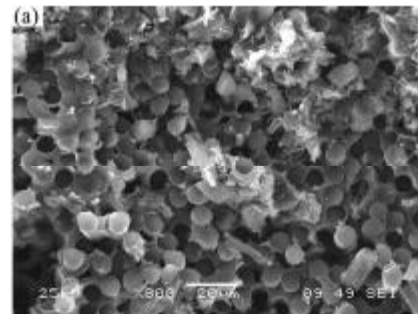
(a) C/C



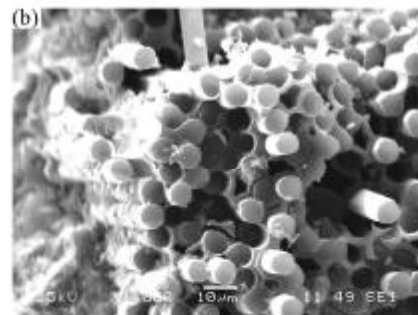
(b) C/C-ZrC

图 5 C/C 和 C/C-ZrC 复合材料的宏观断口形貌

Fig. 5 Macro-fracture cross section morphologies of C/C and C/C-ZrC composites



(a) 断口表面



(b) 拔出纤维

图 6 C/C-ZrC 复合材料的微观断口形貌

Fig. 6 Micro-fracture cross section morphologies of C/C-ZrC composites

(下转第 71 页)