

特约专栏

$C_f/ZrC-ZrB_2-SiC-C$ 超高温陶瓷复合材料的显微结构表征

周延春¹, 张伟刚², 郑丽雅^{1,3}

(1. 航天材料及工艺研究所 先进功能复合材料技术重点实验室, 北京 100076)

(2. 中国科学院过程研究所, 北京 100190)

(3. 中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016)

摘要: 利用X-射线衍射、扫描电子显微镜和透射电子显微镜对 $C_f/ZrC-ZrB_2-SiC-C$ 超高温陶瓷复合材料的相组成、纤维/热解碳层的界面特征和超高温陶瓷基体的显微结构特征进行了表征。在碳纤维表面有一层厚度为 $2 \sim 3 \mu m$ 石墨化程度较高的热解碳界面层, 该界面层可以避免采用 PIP 工艺制备超高温陶瓷基体时可能对碳纤维造成的损伤。热解碳层与碳纤维之间为弱机械结合, 其界面间分布着 $20 \sim 30 nm$ 的 ZrC 纳米颗粒。 $C_f/ZrC-ZrB_2-SiC-C$ 超高温陶瓷复合材料基体主要由 ZrC , ZrB_2 , SiC 和石墨相(C_g)组成。基体中石墨的(002)面沿着 ZrC , ZrB_2 或 SiC 的表面生长。在石墨与 ZrB_2 和石墨与 SiC 的界面没有观察到取向关系, 界面处既没有反应层也没有非晶相存在。在石墨与 ZrC 之间存在 $ZrC(111) // C_g(002)$, $ZrC[1\bar{1}0] // C_g[010]$ 的取向关系。 ZrB_2 和 SiC 之间也没有界面反应和非晶层存在。

关键词: 超高温陶瓷; 复合材料; 显微结构; 界面

中图分类号: U465.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2012)08-0020-05

Microstructure Characterization of $C_f/ZrC-ZrB_2-SiC-C$ Ultrahigh Temperature Ceramic Matrix Composites

ZHOU Yanchun¹, ZHANG Weigang², ZHENG Liya³

(1. Science and Technology of Advance Functional Composite Laboratory, Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076, China)

(2. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(3. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: The phase composition and microstructure features of a $C_f/ZrC-ZrB_2-SiC-C$ ultrahigh temperature ceramic matrix composite were characterized using X-ray diffraction, scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. A PyC layer of $2 \sim 3 \mu m$ in thickness, which was prepared by the CVI process, was observed as the interfacial layer between carbon fiber and the ultrahigh temperature ceramic matrix. The well crystallization combined the good thermal stability of this PyC layer protected the carbon fiber from damage during the cyclic PIP process to make the $C_f/ZrC-ZrB_2-SiC-C$ composites. Nanocrystalline ZrC particles of $20 \sim 30 nm$ in size were observed at the interface between carbon fiber and the PyC layer, ensuring the weak bonding between carbon fiber and the PyC layer. ZrC , ZrB_2 , SiC and graphite were identified in the matrix of the $C_f/ZrC-ZrB_2-SiC-C$ composite. It was observed that the (002) plane of graphite was parallel to the surfaces of ZrB_2 and SiC . No reaction layer or amorphous layer was detected at the interfaces between ZrB_2 and graphite, SiC and graphite, and ZrB_2/SiC . An orientation relationship of $ZrC(111) // C_g(002)$, $ZrC[1\bar{1}0] // C_g[010]$ was observed between ZrC and graphite.

Key words: ultrahigh temperature ceramics; composite; microstructure; interfaces

1 前言

超高温陶瓷是高超声速临近空间飞行器的翼前缘、鼻锥, 超燃冲压发动机的前缘支板、燃烧室等部位的关

键结构件的候选材料^[1-3]。超高温陶瓷的粉体也是 C_f/C , C_f/SiC , SiC_f/SiC 等复合材料的基体和表面抗氧化、抗烧蚀涂层的关键原材料。超高温陶瓷主要包括高熔点的过渡金属硼化物、碳化物和氮化物陶瓷, 如 ZrB_2 , HfB_2 , TaB_2 , ZrC , HfC , TaC ^[1-3], $Zr_2Si(Al)_4C_5$, $Hf_2Al_3C_4$ ^[4-6] 和 $SiCN$, $SiBCN$ ^[7] 等。超高温陶瓷除了要具有耐超高环境温度外, 还要具有优异的抗高温氧化、

抗热冲击、抗烧蚀和抗冲刷等性能。在现有的超高温陶瓷中, ZrB_2 和 HfB_2 基超高温陶瓷具有高熔点、高热导率、良好的化学稳定性、抗烧蚀和抗冲刷等优异性能, 但是 ZrB_2 和 HfB_2 的弹性模量太高, 使得它们的抗热震性能较差^[1-3]。 $Zr_2Si(Al)_4C_5$ 和 $Hf_2Al_3C_4$ 超高温陶瓷具有良好的高温抗氧化性和抗烧蚀性能, 较低的弹性模量, 但它们的热导率较低使热的导出变得困难^[4-6]。 $SiCN$ 和 $SiBCN$ 陶瓷具有密度低, 抗热冲击性能优异等优点, 但通过前驱体裂解得到的 $SiBCN$ 制备成本较高并且抗冲刷性能不理想^[7]。由于目前已有的超高温陶瓷存在抗热冲击性差或者热导率低等缺点, 因此设计和制备纤维增强超高温陶瓷基复合材料是超高温陶瓷发展的必然趋势^[8-9]。对于超高温陶瓷基复合材料, 纤维、基体的选择和界面控制是决定其性能的关键因素。到目前为止, 虽然碳纤维、 SiC 纤维、氧化物纤维都已被广泛研究, 但从高温性能、热稳定性和编织性能等方面考虑, 选用碳纤维作为超高温陶瓷基复合材料的增强体比较合适。在采用碳纤维作为增强体的前提下, 设计和制备热稳定性好的纤维和基体的界面, 避免纤维在复合材料制备过程中受到损伤至关重要。为了提高断裂韧性, 确保在断裂过程中纤维从基体中拔出, 需要碳纤维与基体之间的界面结合为弱结合。为了提高超高温陶瓷基复合材料的抗热冲击性, 需要引入低弹性模量的 BN 或石墨相以降低基体的弹性模量。为了实现上述目标, 设计并制备了性能优异的连续碳纤维增强超高温陶瓷基复合材料 $C_f/ZrC-ZrB_2-SiC-C$ ^[10]。本文利用 X-射线衍射、扫描电子显微镜和高分辨透射电子显微镜对 $C_f/ZrC-ZrB_2-SiC-C$ 超高温陶瓷基复合材料的相组成、纤维/基体的界面结构特征和基体的显微结构特征进行了表征。

2 实验方法

本工作所采用的 $C_f/ZrC-ZrB_2-SiC-C$ 超高温陶瓷基复合材料是由中国科学院过程工程研究所制备的。该超高温陶瓷基复合材料采用的增强体为二维碳纤维针刺预制体, 碳纤维和超高温陶瓷基体之间的界面层为化学气相渗(CVI)方法在碳纤维表面沉积的热解炭层, 超高温陶瓷基体是用聚合物前驱体浸渍裂解(PIP)方法通过多次浸渍-裂解 ZrB_2 前驱体、 ZrC 前驱体和聚碳硅烷前驱体的混合物制备的 $ZrC-ZrB_2-SiC-C$ 复相基体。 $C_f/ZrC-ZrB_2-SiC-C$ 超高温陶瓷基复合材料的相组成用 X-射线分析确定。X-射线分析所用的仪器为日本理学生产的 D/max-rA 衍射仪, 采用的 X-射线源为 $Cu K\alpha$, 扫描步长为 0.02° , 扫描时间为每分钟 1° 。 $C_f/ZrC-ZrB_2-SiC-C$ 复合材料的显微结构特征分别用扫描电子显微镜和高分辨透射电子显

微镜分析。纤维的分布, $C_f/ZrC-ZrB_2-SiC-C$ 复合材料的整体显微结构特征, 界面层的厚度分析是在英国剑桥生产的 Apollo 300 扫描电子显微镜上进行的。纤维与基体的界面结构特征和 ZrB_2 , ZrC , SiC , 石墨等基体相的显微结构特征是在荷兰 FEI 公司生产的 Tecnai G² F20 高分辨透射电子显微镜上进行的。透射电镜观察所用的样品制备过程如下: 首先用金刚石锯切下 0.5 mm 厚的薄片, 然后机械磨至 $30\text{ }\mu\text{m}$, 最后在 4 kV 的高压下用氩离子减薄至电子束透明。

3 实验结果

3.1 $C_f/ZrC-ZrB_2-SiC-C$ 超高温复合材料的相组成和整体显微结构

图 1 是 $C_f/ZrC-ZrB_2-SiC-C$ 超高温复合材料的 X-射线衍射谱, 从中可以看出, 主要的结晶相为 ZrB_2 , ZrC , SiC 和石墨, 其中石墨的衍射峰分别来自碳纤维和 $ZrC-ZrB_2-SiC-C$ 基体中的石墨。

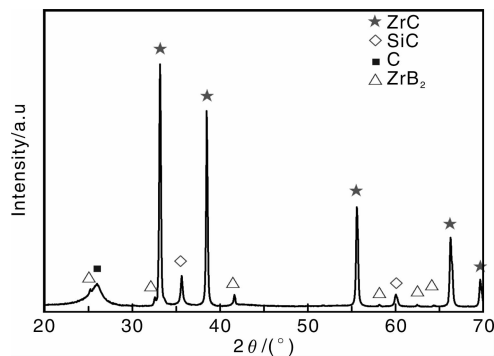


图 1 $C_f/ZrC-ZrB_2-SiC-C$ 超高温陶瓷复合材料的 X-射线衍射谱

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of the $C_f/ZrC-ZrB_2-SiC-C$ ultrahigh temperature ceramic composite

图 2 是用扫描电子显微镜观察到的 $C_f/ZrC-ZrB_2-SiC-C$ 超高温陶瓷基复合材料的显微结构照片。从图 2a 的低倍显微结构照片可以看出 $C_f/ZrC-ZrB_2-SiC-C$ 超高温陶瓷基复合材料的基体均匀致密, 并且基体在碳纤维之间均匀分布, 基体中没有明显的气孔。从高倍的显微结构照片可以看出, 在碳纤维和 $ZrC-ZrB_2-SiC-C$ 之间没有反应层和碳纤维受到破坏的现象, 说明聚合物前驱体浸渍裂解(PIP)过程没有对碳纤维造成损伤。对碳纤维截面进行的仔细显微结构分析发现在碳纤维的表面有一层均匀致密的热解碳层, 热解碳层的厚度为 $2\sim3\text{ }\mu\text{m}$, 并且热解碳层与纤维之间还有一薄层 ZrC 界面层。为了进一步了解热解碳的作用, 我们利用高分辨电子显微镜对碳纤维与热解碳界面的显微结构进行了分析。

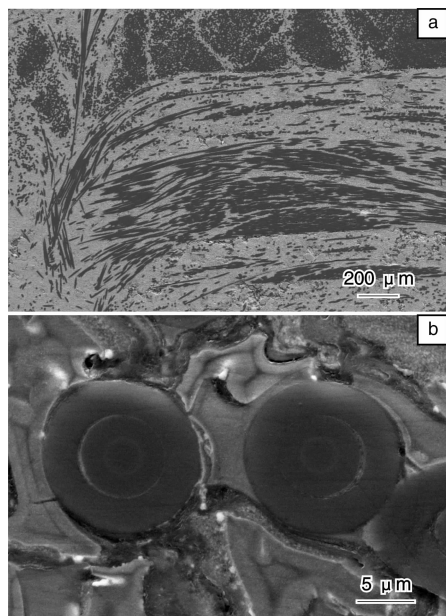


图 2 $C_f/ZrC-ZrB_2-SiC-C$ 超高温陶瓷复合材料的扫描电镜照片
Fig. 2 Scanning electron micrographs of the $C_f/ZrC-ZrB_2-SiC-C$ ultrahigh temperature ceramic composite

3.2 $C_f/ZrC-ZrB_2-SiC-C$ 超高温复合材料中碳纤维与热解碳的显微结构

在用 PIP 工艺制备 $C_f/ZrC-ZrB_2-SiC-C$ 超高温陶瓷基

复合材料的过程中,碳纤维与 $ZrC-ZrB_2-SiC-C$ 基体的界面起着重要作用。该界面一方面要确保在 PIP 裂解过程中碳纤维不受到损伤,一方面要保证碳纤维与 $ZrC-ZrB_2-SiC-C$ 基体的结合为弱结合,使碳纤维在断裂过程中能够拔出。为了进一步了解碳纤维与 $ZrC-ZrB_2-SiC-C$ 基体之间热解碳层的作用,我们用高分辨电镜对纤维和热解碳层的界面结构进行了分析。图 3 是 $C_f/ZrC-ZrB_2-SiC-C$ 超高温陶瓷基复合材料中碳纤维与热解碳层的界面结构照片。从图 3 中可以看出,碳纤维与热解碳之间为弱机械结合,碳纤维和热解碳之间由尺寸为 20 ~ 30 nm 的 ZrC 纳米颗粒分开。由于 ZrC 纳米颗粒将热解碳涂层从碳纤维的表面撑开,使热解碳和碳纤维之间产生缝隙,形成了弱结合界面。这种弱结合界面有利于 $C_f/ZrC-ZrB_2-SiC-C$ 超高温陶瓷基复合材料在断裂过程中碳纤维从 $ZrC-ZrB_2-SiC-C$ 基体中拔出,从而提高断裂功。此外,从碳纤维(图 3d)和热解碳层(图 3e)的高分辨像中可以看出热解碳层的石墨化程度比碳纤维的石墨化程度高,这种石墨化程度高的热解碳涂层可以有效保护碳纤维,阻碍用 PIP 工艺制备超高温陶瓷基体过程中对碳纤维可能造成的损伤,因为锆基陶瓷先驱体裂解产物中的氧化物可能与碳纤维反应^[11]。

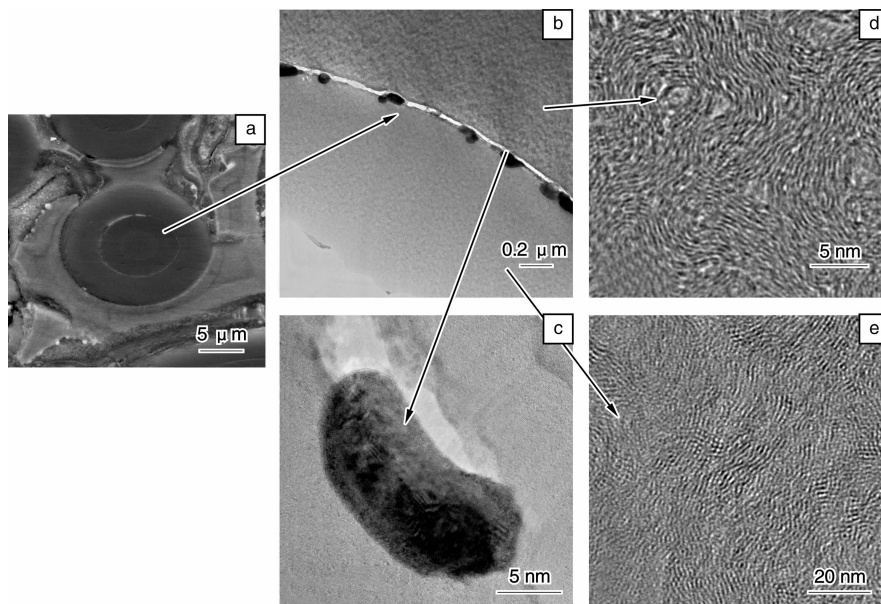


图 3 $C_f/ZrC-ZrB_2-SiC-C$ 超高温陶瓷复合材料中碳纤维与热解碳层的界面结构

Fig. 3 Microstructure of interface between carbon fiber and PyC in the $C_f/ZrC-ZrB_2-SiC-C$ ultrahigh temperature ceramic composite

3.3 $C_f/ZrC-ZrB_2-SiC-C$ 超高温陶瓷复合材料中超高温陶瓷基体的显微结构

除了增强纤维、纤维与基体的界面外,超高温陶瓷的基体对 $C_f/ZrC-ZrB_2-SiC-C$ 超高温陶瓷复合材料的性能

也具有重要的影响。图 4 是 $C_f/ZrC-ZrB_2-SiC-C$ 超高温陶瓷复合材料中基体的透射电镜照片。从图 4 中可以看出,基体中主要有 ZrC , ZrB_2 , SiC 和石墨(C_g)相。 ZrC 和 ZrB_2 相的颗粒几乎为等轴状,尺寸约为 50 ~ 200 nm。

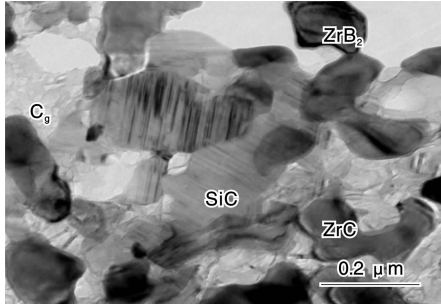


图4 $C_f/ZrC-ZrB_2-SiC-C$ 超高温陶瓷复合材料基体的高分辨电镜照片

Fig. 4 High resolution TEM micrograph of the matrix in the $C_f/ZrC-ZrB_2-SiC-C$ ultrahigh temperature ceramic composite

而SiC颗粒为长棒状,直径约200 nm,长约600 nm。石墨相填充在ZrC, ZrB_2 和SiC的颗粒之间。石墨(C_g)相的存在可以起到两个作用,首先由于石墨(C_g)的弹性模量低,基体中石墨(C_g)相的存在可以有效降低整个基体的弹性模量。而材料的抗热震性因子可以表示为:

$$R = \frac{\sigma(1-\nu)}{\alpha E} \quad (1)$$

其中: σ 为强度, ν 为泊松比, α 为热膨胀系数, E 为弹性模量。从公式(1)可以看出弹性模量的降低可以有效提高 $C_f/ZrC-ZrB_2-SiC-C$ 超高温陶瓷复合材料的抗热震性^[1]。石墨(C_g)相的另一个作用是缓解ZrC, ZrB_2 和SiC颗粒之间的热应力,由于ZrC, ZrB_2 和SiC相的膨胀系数和弹性模量的差异,它们之间存在较大的残余热应力^[12],由于石墨(C_g)相较软,层间为范德华力结合,容易发生层间滑移,因此石墨(C_g)相的存在可以缓解ZrC, ZrB_2 和SiC的颗粒之间的热应力,防止基体的开裂。

图5是 ZrB_2 和石墨(C_g)界面的高分辨电镜照片。从图5中可以看出,在 ZrB_2 和石墨(C_g)之间无非晶相存在, ZrB_2 和石墨也无界面反应。虽然 ZrB_2 和石墨(C_g)之间没有取向关系,但石墨(C_g)的(002)面几乎是沿着颗粒的表面生长的。

在SiC中存在大量的面缺陷,这些面缺陷包括层错和微孪晶,它们平行于 β -SiC的(111)面或 α -SiC的(001)面,因此,SiC很容易被识别。图6是SiC和石墨(C_g)相界面的高分辨电镜照片。可以看出在SiC中高密度的层错非常清晰,在SiC的表面和SiC与石墨(C_g)的界面都没有观察到非晶 SiO_2 层,这对于 $C_f/ZrC-ZrB_2-SiC-C$ 超高温陶瓷基复合材料的高温力学性能是有利的,因为非晶相的软化通常是造成高温力学性能降低的主要原因。与 ZrB_2 和石墨(C_g)的界面结构相似,虽然在SiC和石墨(C_g)之间没有取向关系,但石墨(C_g)的(002)面

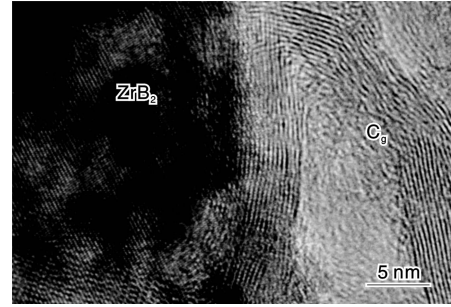


图5 ZrB_2 和石墨界面的高分辨电镜照片

Fig. 5 High resolution TEM image of the interface between ZrB_2 and graphite in the $C_f/ZrC-ZrB_2-SiC-C$ ultrahigh temperature ceramic composite

也是沿着SiC颗粒的表面生长的。这种界面结构即有利于提高 $C_f/ZrC-ZrB_2-SiC-C$ 超高温陶瓷复合材料高温力学性能,也有利于通过石墨(C_g)(002)面的滑移、分层和扭折消除 $ZrC-ZrB_2-SiC-C$ 超高温陶瓷基体中的应力,提高其断裂韧性。

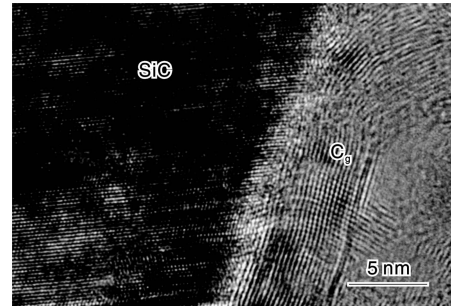


图6 SiC和石墨界面的高分辨电镜照片

Fig. 6 High resolution TEM image of the interface between SiC and graphite in the $C_f/ZrC-ZrB_2-SiC-C$ ultrahigh temperature ceramic composite

虽然在 ZrB_2 -石墨(C_g)和SiC-石墨(C_g)的界面都未观察到取向关系,但在ZrC-石墨(C_g)的界面处却观察到了它们之间的取向关系。图7是ZrC和石墨(C_g)界面的高分辨电镜照片,图7中的插图是选区电子衍射谱。从图7中可以看出,石墨(C_g)的(002)面也是围绕ZrC颗粒生长的。但是,与 ZrB_2 和SiC不同的是ZrC晶粒的表面规则、平整,其表面可以是(111)面或(200)面^[13-14]。当ZrC晶粒的形貌呈立方体时,其表面为(111)面,此时ZrC-石墨(C_g)之间具有晶体学取向关系。分析图7中的选区电子衍射谱可以得到二者的晶体学取向关系如下:

$$ZrC(111) // C_g(002) \quad (1)$$

$$ZrC[\bar{1}10] // C_g[010] \quad (2)$$

除了 ZrB_2 -石墨(C_g), SiC-石墨(C_g)和ZrC和石墨

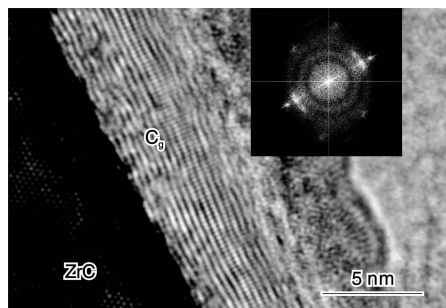


图 7 ZrC 和石墨界面的高分辨电镜照片

Fig. 7 High resolution TEM image of the interface between ZrC and graphite in the $C_f/ZrC-ZrB_2-SiC-C$ ultrahigh temperature ceramic composite

的界面显微结构外,我们还对 ZrB_2 和 SiC 之间的界面显微结构进行了分析。图 8 是 ZrB_2 和 SiC 界面的高分辨电镜照片。可以看出 ZrB_2 和 SiC 的界面是非平直界面,这种非平直界面有利于缓解界面应力。在 ZrB_2 和 SiC 界面处既没有第二相生成,也没有非晶层存在。类似地,由于界面无非晶层的存在,所以不会由于非晶层的软化引起高温力学性能的下降。

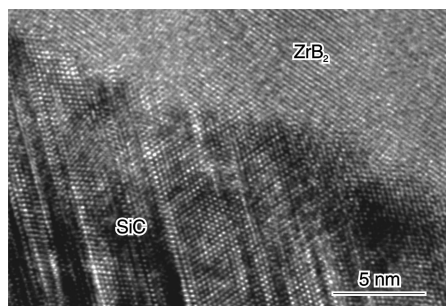


图 8 ZrB_2 和 SiC 界面的高分辨电镜照片

Fig. 8 High resolution TEM image of the interface between ZrB_2 and SiC in the $C_f/ZrC-ZrB_2-SiC-C$ ultrahigh temperature ceramic composite

4 结 论

利用 X-射线衍射、扫描电子显微镜和透射电子显微镜对 $C_f/ZrC-ZrB_2-SiC-C$ 超高温陶瓷复合材料的相组成、纤维/热解碳层的界面特征和超高温陶瓷基体的显微结构特征进行了分析。在碳纤维表面沉积的热解碳层的石墨化程度较高,可以避免用 PIP 工艺制备超高温陶瓷基体时对碳纤维可能造成的损伤。热解碳层的厚度为 $2 \sim 3 \mu m$,热解碳层与碳纤维之间为弱机械结合,其界面间分布着 $20 \sim 30 nm$ 的 ZrC 纳米颗粒。 $C_f/ZrC-ZrB_2-SiC-C$ 超高温陶瓷复合材料基体主要由 ZrC, ZrB_2 , SiC 和石墨相(C_g)组成。对基体相的界面结构分析表明,石墨的(002)面是沿着 ZrC, ZrB_2 或 SiC 的表面生长的。

在石墨与 ZrB_2 和石墨与 SiC 的界面没有观察到取向关系,界面处既没有反应层也没有非晶相存在。在石墨与 ZrC 之间观察到了取向关系: $ZrC(111)//C_g(002)$, $ZrC[\bar{1}10]//C_g[010]$ 。 ZrB_2 和 SiC 之间也没有界面反应和非晶层存在。

参考文献 References

- [1] Fahrenholtz W G, Hilmas G E, Talmy I G, *et al.* Refractory Diborides of Zirconium and Hafnium[J]. *J Am Ceram Soc*, 2007, 90(5): 1347-1364.
- [2] Chamberlain A L, Fahrenholtz W G, Hilmas G E, *et al.* High Strength ZrB_2 -Based Ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2004, 87(6): 1170-1172.
- [3] Opeka M M, Talmy I G, Wuchina E J, *et al.* Mechanical, Thermal, and Oxidation Properties of Hafnium and Zirconium Compounds[J]. *J Eur Ceram Soc*, 1999, 19(13-14): 2405-2414.
- [4] Wang J Y, Zhou Y C. Recent Progress in Theoretical Prediction, Preparation, and Characterization of Layered Ternary Transition-Metal Carbides[J]. *Annual Rev Mater Res*, 2009, 39: 1001-1029.
- [5] He L F, Lu X P, Bao Y W, *et al.* High Temperature Internal Friction, Stiffness, and Strength of Zr-Al(Si)-C Ceramics[J]. *Scripta Mater*, 2009, 61(1): 60-63.
- [6] He L F, Nian H Q, Lu X P, *et al.* Mechanical and Thermal Properties of a $Hf_2[Al(Si)]_4C_5$ Ceramic Prepared by in Situ Reaction/Hot-Pressing[J]. *Scripta Mater*, 2010, 62: 427-430.
- [7] Colombo P, Mera G, Riedel R, *et al.* Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Development in Advanced Ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2010, 93(7): 1805-1837.
- [8] Silvestroni L, Sciti D, Melandri C, *et al.* Toughened ZrB_2 -Based Ceramics Through SiC Whisker or SiC Chopped Fiber Additions[J]. *Europ Ceram Soc*, 2010, 30: 2155-2164.
- [9] Paul A, Jayaseelan D D, Venugopal S, *et al.* UHTC Composites for Hypersonic Applications[J]. *Am Ceram Soc Bull*, 2012, 91: 22-29.
- [10] Xie Changming (谢昌明). *Study on Overall Anti-Oxidation of Ultra-High-Temperature Composite Materials*[D]. Beijing: Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, 2012.
- [11] Xie C M, Chen M W, Wei X, *et al.* Synthesis and Microstructure of Zirconium Diboride Formed from Polymeric Precursor Pyrolysis[J]. *J Am Ceram Soc*, 2012, 95: 866-869.
- [12] Watts J, Hilmas Greg, Fahrenholtz W G, *et al.* Stress Measurements in ZrB_2-SiC Composites Using Raman Spectroscopy and Neutron Diffraction[J]. *J Europ Ceram Soc*, 2010, 30: 2165-2173.
- [13] Donnay J H D, Harker D. A New Law of Crystal[J]. *Am Mine*, 1937, 22: 446-467.
- [14] Sun Z M, Zhou Y C. Fluctuation Synthesis and Characterization of Ti_3SiC_2 Powders[J]. *Mater Res Innovat*, 1999, 2: 227-231.