

多元耦合场 CVI 法制备 C/C 的工艺与结构研究

Study on Densification and Microstructure of
Multi-coupling Fields CVI

张明瑜, 黄启忠, 谢志勇, 苏哲安, 王秀飞, 黄伯云
(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

ZHANG Ming-yu, HUANG Qi-zhong, XIE Zhi-yong,
SU Zhe-an, WANG Xiu-fei, HUANG Bo-yun(State Key Laboratory
for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

摘要: 以丙烯气作为炭源气体, 普通炭毡作为增强体, 采用多元耦合场 CVI 方法快速制备了炭/炭复合材料。为了在炭/炭复合材料制备的实验条件和材料质量之间建立相应的关系, 设计了一组实验。通过使用偏光显微分析、XRD 测定、Raman 微区分析等手段对结果进行了表征。结果表明: 在 650℃, 12kPa 实验条件下可以得到密度较高、均匀性较好, 并具有较好结构的炭/炭复合材料, 这说明较低的温度和较高的压力适合实验需要。对样品中出现的巨大再生锥结构进行了简要的分析。实验中出现了一种新形貌的热解炭, 其具有最高的可石墨化性能。这种雨点状偏光结构热解炭被命名为点状热解炭, 其形成机理可以认为是电磁场吸附和不完全固化粘液层的脱氢炭化。

关键词: 炭/炭复合材料; 多元耦合场 CVI; 密度和石墨化度; 微观结构

中图分类号: TB331 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2007) 06-0035-04

Abstract: With propylene as carbon source, carbon felt as porous preform, C/C composites were rapid fabricated by multi-coupling fields CVI process. A series of experiments were designed for building relationship between fabrication parameters and material quality. Pyrocarbon microstructures were investigated with polarized optical microscope (PLM), SEM, XRD and Raman spectra. The results show the C/C composite with higher density, uniformity and microstructure is obtained under the condition of 650 °C and 12 kPa. It indicates higher pressure and lower temperature are favorable. Analysis for giant regenerative cones in samples was carried out. A new type of pyrocarbon was observed under the PLM which has highest graphitizability. It is called “Dot structure” with its rain drop appearance and its formation mechanism is supposed electromagnetic field absorption and hydrogen abstraction and carbonization of non-fully solidified viscosity.

Key words: C/C composite; multi-coupling fields CVI; densification and graphitization degree; micro-structure

炭/炭复合材料是符合航空、航天对高热导、低磨损等要求的一种新型高温结构材料。化学气相渗透技术(CVI) 广泛用于制造高性能炭/炭复合材料^[1]。但至今, 等温 CVI 工艺仍然是工业生产的主要方法, 其主要缺点是生产效率低。为此开发了多种快速方法如热梯度 CVI^[2]、直热式 CVI^[3] 和液相气化 CVI^[4, 5] 等以克服这个缺点。本工作在前人的基础上研发了多元耦合场 CVI 工艺^[6], 以求提高效率、拓宽应用领域。

本研究通过实验对多元耦合场 CVI 法制备的炭/炭复合材料的密度和微观结构等进行对比分析, 以明确材料制备的工艺条件的控制范围, 为低成本制备高性能制动离合材料提供依据。

1 实验

1.1 实验方法

多孔预制体采用普通炭毡, 尺寸为 280mm × 40mm × 20mm, 初始密度 0.2g · cm⁻³。炭源为丙烯气体, 压力范围从 1~ 12kPa, 温度控制点设在试样中间发热体上方 0.5mm 处, 控制温度范围为 650~ 950℃。将预制体置于自制多元耦合场 CVI 炉中进行增密, 时间为 12h。实验设备等请参考文献[6]。

1.2 表征手段

将实验制备的炭/炭复合材料样品制成金相样品, 在 MeF3A 金相显微镜上使用正交偏光观察、分析试样中热解炭的组织特征和生长特征等, 同时选定 Ra

man 微区分析的特定区域。消光角的测量在 Nikon E400POL 型偏光显微镜上进行。取 C/C 复合材料的粉末样品,用 Rigaku D/2550VB 型 X 射线衍射仪扫描材料的 (002) 面衍射角位置,计算平均层面间距 d_{002} ,计算石墨化度 (g),同时根据 scherrer 公式算出微晶大小 (L_c)。在 JSM-6360LV 扫描电子显微镜上观察热解炭的微观形貌。激光喇曼光谱分析在 JOBIN YVON-Lab Ram HR800 型显微激光喇曼光谱仪上进行,微区分析范围 $1\mu\text{m}$ 。用排水法测量试样的表观密度。

2 实验结果与讨论

为了不增加实验的复杂性,在无载气作用下,通过固定其他条件不变,只改变一种条件来设计了一组实验,由此得到材料密度的变化和材料的石墨化性能趋势。图 1 所示为材料密度随温度和压力的变化曲线。由图 1 可知,当温度较低时,材料在较低的压力下具有

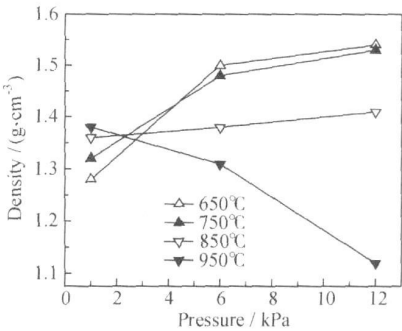


图 1 炭/炭复合材料密度与温度和压力的关系
Fig. 1 The relationship between the density of C/C composites temperature and pressure

较低的密度,在较高的压力下具有较高的密度。当温度升高时,密度的变化趋势发生了逆转,完全和较低温度实验的趋势相反。较高的材料密度和密度均匀性需要较低的温度和较高的压力。图 2 为材料石墨化度与温度压力的关系曲线。由图 2 可知,相同温度下大部分材料石墨化度随着压力的增长而增长;但在 950℃

时其趋势相反,这是大分子沉积单元表移、孔隙提前封闭的结果。

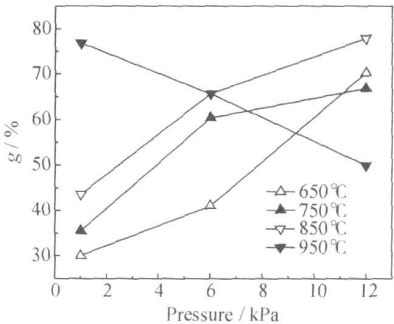


图 2 炭/炭复合材料石墨化度与温度和压力的关系
Fig. 2 The relationship between the graphitization of C/C and temperature and pressure

图 3 为部分材料的偏光显微结构。图 3b, d 中孔隙处由于镶嵌树脂气泡等原因,在光学显微镜下发亮。图 3a 对应 650℃, 12kPa 条件,材料呈现出粗糙层状 (Rough Laminar) 结构特征。图 3b 对应 750℃, 12kPa 条件,材料为带状结构 (Banded structure)。这种现象可以用试样致密前后停留时间的跃升来解释,但 Benzinger^[7] 对解释为沉积自催化机理。图 3c 是 950℃, 1kPa 时材料的纤维表面有许多再生锥。Coffin^[8] 认为锥是层内缺陷放大的结果。随着压力的升高,锥增多,而温度升高,锥的角度变小。低压时气体停留时间短,分子和自由基浓度很低,电磁场的作用不明显。高压时气体停留时间延长,分子和自由基浓度加大,电磁场对分子和自由基的作用加强,沉积加快。图 3d 是 850℃, 12kPa 时材料内环为带状结构而外环结构类似雨点状,结构特殊。在以前的文献中未发现类似外环的结构,这是一种新的热解炭形态,本研究称其为“点状结构” (Dot structure)。

消光角可以作为材料各向异性的量度。表 1 是列出了图 3 材料的消光角数值(点状结构消光角无法测量)和经 2300℃、2h 石墨化处理后,采用 XRD 测量计算的石墨化度 (g)。另外,对比表 1 和图 2 可以发现,点状结构具有最高的石墨化度和微晶尺寸,这表明其具有较高的可石墨化性能。

表 1 C/C 复合材料的特征

Table 1 The characterization of carbon/carbon composites

No	Microstructure	$A_e / (^\circ)$	$g / \%$	Stru ctural parameter	
				d_{002} / nm	L_c / nm
a	RL	19	70.3	0.33732	22.3
b	Banded structure	18(inside), 9(outside)	26.5	0.34187	11.9
c	SL	10	24.9	0.34139	10.6
d	Dot structure	—	77.9	0.33707	30.5

图 4 为图 3d 上所示位置的激光 Raman 图谱。由图可知, G 峰和 D 峰的内环向外 I_G/I_D 值逐渐增加, 点

状结构具有最大值。这表明点状结构石墨化度值较高, 与 XRD 测量结果相对应。

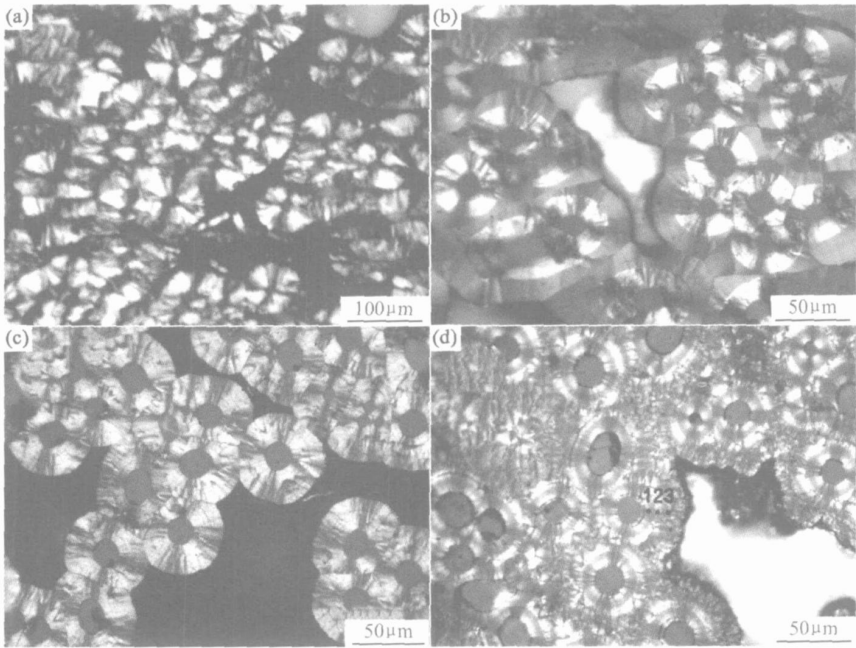


图 3 C/C 复合材料偏光显微结构 (a) 粗糙层状; (b) 带状结构; (c) 光滑层状; (d) 点状结构

Fig. 3 Microstructure of C/C composites under polarized optical microscope
(a) rough laminar; (b) banded structure; (c) smooth laminar; (d) dot structure

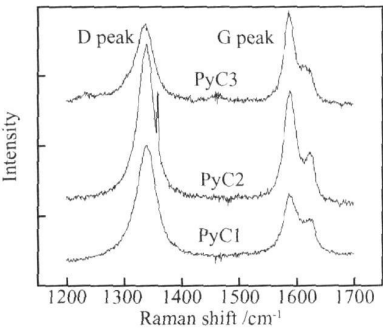


图 4 材料不同位置的 Raman 图谱

Fig. 4 Raman spectra at different position

场的产生和作用分析, 磁场的存在加速了热解炭的沉积^[9]。这种电磁场作用是不分大、小分子, 只要有极性的分子和自由基都在作用的范围内。就点状结构而言, 当热解中间产物浓度很高时, 电磁场作用表现明显, 使大量自由基及分子物理吸附于基体表面^[10], 形成粘液态的过渡结构, 经过继续脱氢环化过程形成热解炭。粘液态的分子层脱氢后石墨网面平行于纤维表面成为规则的粗糙层或光滑层结构。根据气相分子在表面上形核的半球模型, 来不及在表面平铺开的粘液状吸附层脱氢固化形成了点状结构热解炭。与普通 C/C 复合材料相比, 点状结构热解炭的 SEM 图片上可以观察到大量的瘤状物, 如图 5 所示。

本实验在较低的温度下实现了快速沉积。从电磁

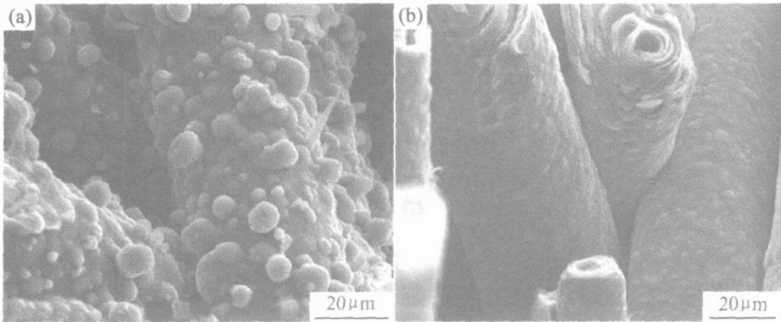


图 5 点状结构和普通 C/C 复合材料的 SEM 对比 (a) 点状结构; (b) 光滑层状

Fig. 5 Dot structure versus common structure of C/C under SEM (a) dot structure; (b) smooth laminar

Huttinger 等^[11-14]认为按适当比例生长机理和成核机理形成的热解炭具有粗糙层结构; 但 Feron 等^[15,16]认为, 当以稠环芳烃为主要形炭组分时具有粗糙层结构, 与成核机理沉积类似。由以上结果与分析可知, 实验中当气相中稠环芳烃浓度高、温度较低时沉积出粗糙层结构热解炭, 稠环芳烃浓度低、温度高时为光滑层结构, 中等时出现点状结构。

3 结论

- (1) 在 650℃, 12kPa 的条件下可以制备具有较高密度的粗糙层结构 C/C 复合材料。在 950℃, 1kPa 的条件下的热解炭具有巨大的再生锥。
- (2) 在 850℃, 12kPa 的条件下得到一种高可石墨化性的热解炭, 这是一种新的热解炭形态。

参考文献

[1] 陈腾飞, 龚伟平, 张红波, 等. 高温热处理对光滑层热解炭裂纹形成的影响 [J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2006, 11(4): 210-213.

[2] ZHAO Jian-guo, LI Ke-zhi, LI He-jun, et al. The influence of thermal gradient on pyrocarbon deposition in carbon/carbon composites during the CVI process [J]. Carbon, 2006, 44(4): 786-791.

[3] 汤素芳, 邓景屹, 杜海峰, 等. 直热式化学气相渗 C/C 复合材料研究[J]. 材料工程, 2003, (11): 36- 39.

[4] WANG Ji-ping, QIAN Jun-min, QIAO Guan-jun, et al. Improvement of film boiling chemical vapor infiltration process for fabrication of large size C/C composite [J]. Materials Letters, 2006, 60(9- 10): 1269- 1272.

[5] VIGNOLES G L, GOYHENECHÉ J, SEBASTIAN P, et al. The film-boiling densification process for C/C composite fabrication: From local scale to overall optimization [J]. Chemical Engineering Science, 2006, 61(17): 5636- 5653.

[6] 谢志勇, 黄启忠, 苏哲安, 等. 耦合物理场 CVI 制备炭/炭复合材料

及其机理[J]. 无机材料学报, 2005, 20(5): 1201- 1207.

[7] BENZINGER W, HUTTINGER K J. Chemistry and kinetics of chemical vapor infiltration of pyrocarbon VI: Mechanical and structural properties of infiltrated carbon fiber felt [J]. Carbon, 1999, 37(8): 1311- 1322.

[8] COFFIN L F. Structure-property relations for pyrolytic graphite [J]. Journal American Ceramic Society, 1964, 47: 473- 478.

[9] 谢志勇, 黄启忠, 苏哲安, 等. 耦合物理场 CVI 快速增密炭/炭复合材料及动力学探讨[J]. 复合材料学报, 2005, 22(4): 47- 52.

[10] 大谷杉郎, 真田雄三. 炭化学基础[M]. 兰州: 兰州新华出版社, 1985.

[11] HU Z J, HUTTINGER K J. Mechanisms of carbon deposition—a kinetic approach [J]. Carbon, 2002, 40(4): 624- 628.

[12] ZHANG W G, HU Z J, HUTTINGER K J. Chemical vapor infiltration of carbon fiber felt: optimization of densification and carbon microstructure [J]. Carbon, 2002, 40(14): 2529 - 2545.

[13] NORINAGA K, HUTTINGER K J. Kinetics of surface reactions in carbon deposition from light hydrocarbons [J]. Carbon, 2003, 41(8): 1509- 1514.

[14] DONG G L, HUTTINGER K J. Consideration of reaction mechanisms leading to pyrolytic carbon of different textures [J]. Carbon, 2002, 40(14): 2515- 2528.

[15] FERON O, LANGLAIS F, NASLAIN R, et al. Analysis of the gas phase by in situ FTIR spectrometry and mass spectrometry during the CVD of pyrocarbon from propane [J]. Chemical Vapor Deposition, 1999, 5(1): 37- 47.

[16] LAVENAC J, LANGLAIS F, FERON O, et al. Microstructure of the pyrocarbon matrix in carbon/carbon composites [J]. Composites Science and Technology, 2001, 61(3): 339- 345.

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 973 计划(2006CB600901)
收稿日期: 2006-09-07; 修订日期: 2006-12-06
作者简介: 张明瑜(1974-), 男, 博士研究生, 现从事 C/C 复合材料研究, 联系地址: 中南大学粉末冶金研究院(410083)。

(上接第 34 页)

3 结论

采用基体匹配法, 在选定的最佳分析线上测定了 23Co13Ni11Cr3Mo 钢中的 La, Ce 元素, 其准确度和精密度较好。相对标准偏差 < 10%; 该方法准确、快速、简便, 能够满足日常测试的要求。

参考文献

[1] THOM A J, CAFFREY M C. Combined strength and toughness characterize new aircraft alloy [J]. Advanced Materials &

Processes, 1992, (2): 47- 50.

[2] 郑开宏, 杨招君, 黄步玉, 等. 稀土变质对 30CrMnMo 铸钢韧性的影响[J]. 矿山机械, 2000 (3): 54- 56.

[3] 兰杰, 贺俊杰, 丁文江, 等. RE 对铸造 H13 钢凝固组织及冲击韧性的影响[J]. 钢铁, 2000, 35(10): 48- 50.

[4] 黄进峰, 方鸿生, 徐平光, 等. 稀土钽变质贝氏体铸钢的高应力冲击磨损研究[J]. 金属热处理, 2001, (1): 21- 24.

收稿日期: 2006-05-08; 修订日期: 2006-12-10
作者简介: 冯艳秋(1972-), 女, 工程师, 现从事材料化学分析工作, 联系地址: 北京 81 信箱 19 分箱(100095)。