

超短气体滞留时间制备 C/C 复合材料及其组织研究

Microstructure and Fabrication of C/C Composites
at Super-short Gas Residence Time

和永岗, 李克智, 魏建锋, 郭领军, 李贺军, 张磊磊

(西北工业大学 超高温复合材料国防重点实验室 炭/炭复合材料研究中心, 西安 710072)

HE Yong-gang, LI Ke-zhi, WEI Jian-feng, GUO Ling-jun, LI He-jun, ZHANG Lei-lei
(Carbon/Carbon Composites Research Center, Key Laboratory of Ultrahigh Temperature
Composites, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

摘要: 以 2D 针刺炭毡为预制体, 天然气为炭源前驱体, 无稀释气体, 绝对压力为 10kPa, 沉积温度为 1100℃的工艺条件下, 通过新型等温化学气相沉积工艺(ICVI), 控制气体滞留时间分别为 0.01, 0.02, 0.03s。研究在此超短气体滞留时间下 C/C 复合材料的致密化过程及密度分布, 并采用偏光显微镜(PLM), 扫描电子显微镜(SEM) 观察其微观组织结构形貌。结果表明: 在 0.01s 的气体滞留时间下, 150h 的渗透时间内可以制备出表观密度达到 1.75g/cm³ 以上, 密度呈现内高外低特点的 C/C 复合材料, 其组织结构为中织构(MT) 和高织构(HT) 的双层织构, MT 只在纤维表面存在且厚度小于 2μm, 其他均为 HT 组织。

关键词: 化学气相渗透; C/C 复合材料; 滞留时间; 致密化

中图分类号: TB332 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2009)09-0033-05

Abstract: The infiltration of 2D-needle bundle fiber preforms was studied by the novel isothermal chemical vapor infiltration technique (ICVI), natural gas as the carbon source gas, no diluent gas, at 1100 °C and absolute pressure 10kPa with gas residence time of 0.01, 0.02, 0.03s, respectively. The densification rules were analyzed by densification rate and radial-direction density distribution with different residence time. The textures of samples were observed by polarized light microscopy (PLM) and scanning electron microscopy (SEM). The results show that 2D preform can be densified from inside to outside at 1100 °C for 150h, with gas residence time 0.01s, the C/C composites have a higher bulk density of 1.75g/cm³. Simultaneously, the micrographs show that the double-layer textures of the pyrocarbon change from medium-textured (MT) to high-textured (HT), only lower 2μm thickness MT on the fiber surface.

Key words: chemical vapor infiltration; C/C composite; residence time; densification

化学气相渗透(CVI) 工艺具有对纤维损伤小、基体组成和结构可设计性强、工艺灵活、适用面广、制品性能好等优点, 是制备 C/C 复合材料的主要技术方法^[1]。等温化学气相渗透(Isothermal Chemical Vapor Infiltration, ICVI) 工艺是最基本和应用最广泛的 CVI 工艺方法, 但是由于在其渗透沉积过程中, 存在着均相气相热解反应和非均相沉积反应以及气体扩散之间的竞争, 常常导致沉积速率大于扩散速率, 最终导致表面结壳, 致密化周期长。为了解决此问题, 常常在沉积中途, 需要对 C/C 复合材料进行几次机械加工后再在 2000~ 2500℃的高温下热处理, 以便打开被封闭的气孔^[2,3], 这是目前 C/C 复合材料成本偏高的主要原

因。为此人们开发出了多种 CVI 工艺, 如热梯度 CVI、压差 CVI、强制流动热梯度 CVI 以及化学液气相沉积 CLVI、微波 CVI 等工艺方法, 虽然在不同程度上提高了致密化速率, 改善了密度均匀性问题, 但是并没有根本解决 C/C 复合材料制备成本高, 组织结构难以控制, 密度不均匀等问题。因此, 提高 C/C 复合材料致密化效率, 有效控制组织结构仍然是研究的重点。BENZINGER^[4,5] 分别以多孔氧化铝陶瓷以及整体炭毡为预制体, 甲烷或甲烷与氢气的混合气体为前驱体, 研究了甲烷分压对热解炭基体沉积速率和组织结构的影响, 结果表明: 增加甲烷分压有利于高织构热解炭的形成; HU Z.J.^[6] 等利用数值模拟结合实验方法研究

了解炭在直径为 1mm, 深度不一的毛细孔中的沉积, 实验及模拟结果表明随着气体滞留时间的缩短, 热解炭沉积表现为从孔口到孔底沉积速率的增加, 此外随着甲烷分压的增加, 沉积速率增大; ZHANG W. G.^[7,8] 等以纯甲烷为炭源前驱体, 在气体滞留时间为 0.1s 的 ICVI 工艺条件下, 对整体炭毡和 2D 针刺炭毡的致密化行为以及热解炭基体的微观组织结构进行了系统深入的研究, 结果在两种不同预制体中高织构热解炭形成条件分别为整体炭毡(温度 1095℃, 甲烷分压 9.5~11kPa)与 2D 针刺炭毡(温度 1095℃, 甲烷分压 23.5kPa); 在以上工艺条件下, C/C 复合材料的致密化均表现为从内向外逐渐致密化(Inside-Outside Densification), 密度内高外低的特点; 西北工业大学徐国忠、白瑞成^[9] 等人以甲烷为前驱体, 氮气为载气, 在常压条件下对整体炭毡和 2D 针刺炭毡进行了致密化研究, 并在 1100℃, 气体滞留时间 0.1s, 甲烷分压 20kPa 的工艺条件下, 制备出含有混合织构的 C/C 复合材料。

既然短的气体滞留时间有利于热解炭在孔隙更深处沉积, 许多研究者也研究了气体滞留时间为 0.1s 时, C/C 复合材料的致密化行为以及热解炭基体组织结构。但是很少有研究者研究在更短的气体滞留时间下, C/C 复合材料的致密化以及组织结构的变化。为此, 作者借鉴德国 H ÜTTINGER 课题组张伟刚等人的经验, 对传统 ICVI 工艺进行了改进, 通过设计气体流场, 把气体滞留时间分别控制在 0.01, 0.02, 0.03s 更短的时间内, 以天然气为前驱体, 无载气的情况下对 C/C 复合材料的致密化和基体炭的组织结构进行了研究。

1 实验

1.1 实验设备及原料

实验设备为自行设计的新型化学气相渗透炉, 沉积室结构及样品放置方式如图 1 所示。沉积所用炭源前驱体为天然气, 其组成物的质量分数分别为 CH₄ 96.1%, C₂H₆ 0.45%, C₃ 0.07%, C₄ 0.03%, CO₂ 3.2%, H₂/N₂ 微量, H₂S < 20mL/m³, 预制体采用 2D 针刺整体炭毡, 原始密度 0.45g/cm³, 纤维体积分数 25.7%, 冲裁成 φ65mm × 20mm 的圆柱形, 并经 1600℃预处理后置于沉积室中渗透沉积。

1.2 气体滞留时间

滞留时间是指气体从完全充满到完全排出预制体周围空间所用时间, 该空间是指图 1 中预制体与石墨模具之间形成的圆筒状环形缝隙空间。其计算

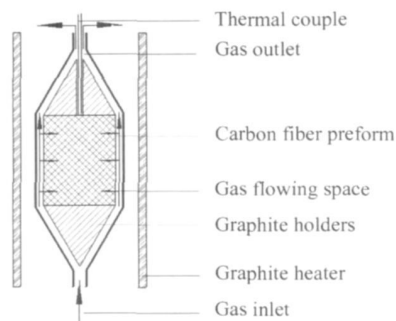


图 1 沉积室结构示意图

Fig. 1 Sketch of the experimental device

公式如下:

$$\tau = \frac{V}{Q} \frac{T_0}{T} \frac{P}{P_0} \quad (1)$$

式中: τ 为气体滞留时间, s; V 为预制体外围空间体积, cm³; Q 为气体体积流量, cm³/s; T_0 为室温即 298K; T 为沉积温度, K; P 为绝对压力, kPa; P_0 为标准压力即 101.3 kPa。

在进行致密化沉积前, 炉子绝对压力, 沉积温度已经确定, 依据式(1)气体滞留时间与体积流量成反比关系, 调节气体流量确定滞留时间。

1.3 实验方案

沉积温度 1100℃, 总压为 8~10kPa, 调节气体流量使气体滞留时间分别为 0.01, 0.02, 0.03s, 致密化周期为 150~200h, 每 50h 停炉降温并取出试样称重。

1.4 密度测量及组织分析

由于在预制体渗透沉积过程中气体渗透方向具有对称性, 故把不同工艺条件下制备的 C/C 复合材料, 沿半径方向取样, 如图 2 所示。经机械加工后, 测量体积、质量并计算其体积密度; 之后经镶嵌、粗磨、细磨、抛光后, 置于 LEICA DLMP 偏光显微镜下观察组织结构, 采用 JEOL JSM-6700F 场发射扫描电子显微镜观察基体炭微观形貌。

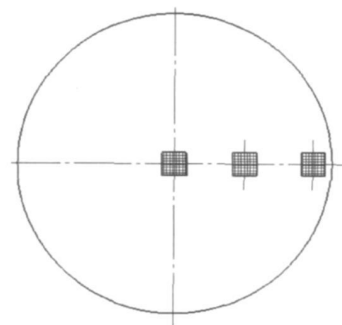


图 2 试样切割示意图

Fig. 2 Sketch of the specimen preparation

2 结果与讨论

2.1 致密化

C/C 复合材料的致密化过程实质就是多孔碳纤维预制体中孔隙的填充过程。为此, 研究 2D C/C 复合材料的 ICVI 致密化过程, 首先应了解 2D 针刺炭毡的孔隙结构。2D 针刺炭毡预制体是由无纬布平面织物(nonwoven plane fabric)与短切碳纤维网胎(short-cut fiber web)成 0° 和 90° 交替针刺成型, 这种预制体无纬布中的较长纤维呈 X、Y 方向规则排列, 短纤维网胎中的短切纤维呈无方向无规则排列。这样以来在 2D 针刺毡中通常存在两种空隙, 即位于纤维束之间以及不同碳纤维层之间的较大的宏观空隙, 同时还有存在于纤维束内和网胎中的微观孔隙。C/C 复合材料最终密度的高低决定于孔隙的填充程度, 尤其是微观孔隙的填充程度。图 3a、b 分别为气体滞留时间为 0.01s、0.02s、0.03s 预制体质量增加率和表观密度随致密化时间的关系曲线。从图 3 可以看出, 前 100h 三种滞留时间预制体的致密化速率基本都呈线性增加的趋势, 但是增加的程度有所不同。滞留时间为 0.01s 时

预制体质量增加率以及表观密度的增加介于另外两个滞留时间之间, 当气体滞留时间为 0.02s 时致密化速率最高。这是因为在 1100°C 、总压为 10kPa 的工艺条件下, 气体滞留时间与气体体积流量成反比关系, 滞留时间为 0.01s 时气体流量最大, 但是气体在预制体边缘停留的时间最短, 大量的气态小分子来不及反应生成芳香族或多环芳香族碳氢化合物, 即被排出反应区。然而仍然有相当数量的气态小分子进入预制体内部, 并在高温的碳纤维表面脱氢成炭沉积在纤维表面。滞留时间为 0.02s 时气体流量减小为 0.01s 的 1/2, 但是由于气体在预制体表面的停留时间相对要长一些, 使得气态小分子能够反应生成体积和质量稍大一点的大分子, 这些大一点的小分子能够进入预制体内部并在纤维表面脱氢成炭, 使得在相同的致密化时间内其致密化效率和表观密度高于 0.01s 时的情况。而气体滞留时间为 0.03s 时, 致密化效率最低, 这是因为在此气体流量是最小的, 虽然在这么长的滞留时间下, 气态分子更容易长大并脱氢成炭, 但是炭源气体供应不足, 使得沉积速率缓慢, 甚至需要 250h 以上才能获得较高的密度。

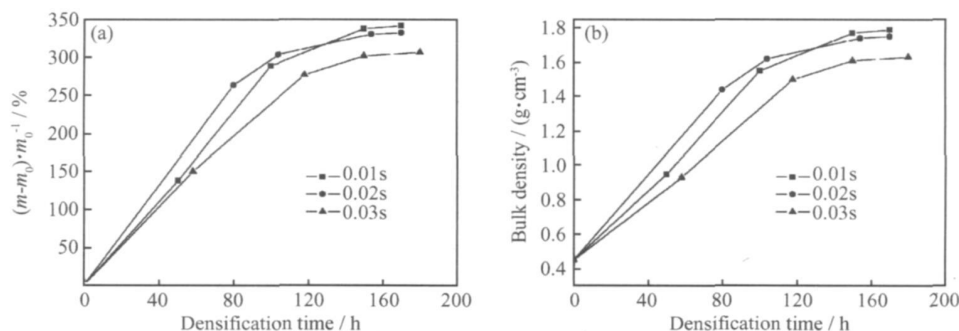


图 3 质量增加率(a)与表观密度(b)随致密化时间的变化曲线

Fig. 3 The curves of relative mass gain (a) and bulk density (b) as a function of densification time

在致密化前期, 预制体具有较大的孔隙, 前驱体的输送通畅, 从而在不同滞留时间下, 预制体都具有较高的致密化速率; 随着致密化时间的延长, 不同的气体滞留时间呈现不同的致密化趋势。最短的气体滞留时间在渗透后期具有较高的致密化速率, 并且最终 C/C 复合材料具有最高的表观密度, 达到 1.75 g/cm^3 以上。其原因是在渗透沉积的后期阶段, 主要是预制体中较小的微观孔隙的填充。当滞留时间较短时, 在预制体周围炭源前驱体都是些小分子, 这些小分子具有较高的扩散系数和分子平均自由程, 它们能够扩散进入预制体内部和更小的孔隙中, 最终使 C/C 复合材料的密度进一步提高。

图 4 为不同气体滞留时间下, 最终制备的 C/C 复

合材料沿径向密度分布曲线。从曲线可以看出, 较短的滞留时间可以制备出具有较高平均体积密度, 密度梯度呈现内高外低特点的 C/C 复合材料。由于滞留时间较短, 减少了前驱体的预分解, 明显抑制了前驱体在预制体外表面的均相热解反应, 使得前驱体在进入预制体内部之前来不及大量裂解, 即使裂解也是生成分子质量和体积都较小的气态分子, 从而前驱体能够保持以较小的分子量状态向预制体内部传输, 进入孔隙内部再裂解, 脱氢成炭, 提高了前驱体的扩散速率。并且由于气体流速快, 裂解反应生成的 H_2 更容易被排出, 从而加快致密化。此研究结果与 HU Z. J.^[6] 等研究结果一致, 即较短的气体滞留时间提高了孔隙的填充效果, 制备的 C/C 复合材料密度表现为内高外低

特点。

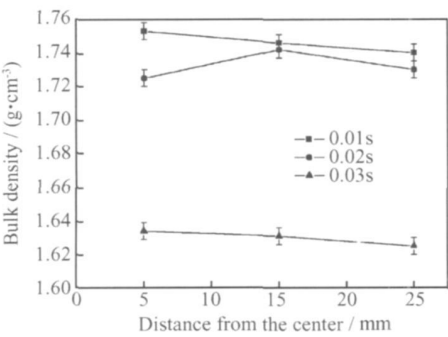


图 4 C/C 复合材料径向密度分布曲线
Fig. 4 Radial direction density distribution curves of C/C composites

2.2 组织结构

制备 C/C 复合材料除了追求高速致密化外, 另外就是力求达到对组织结构的有效控制。由于高织构 (High Texture, HT) 或粗糙层 (Rough Laminar, RL) 热解炭基体具有石墨化程度高、导热性能好、摩擦磨损性能优等特点, 因此制备出具有纯粹 HT/RL 热解炭基体的 C/C 复合材料, 一直是 C/C 复合材料研究领域内的一个热点和难点。图 5 为不同滞留时间下, 经过不同时间致密化后 C/C 试样的偏光组织结构照片。从图 5 可以看出, 三种情况下, 在碳纤维表面均存在一薄层大约 2 μ m 的中织构热解炭层, 其消光角 A_e 约为 13°, 之后完全为高织构热解炭, 其消光角 A_e 均大于 22°, 高织构热解炭基体体积分数大于 96%。对于图 5a, b

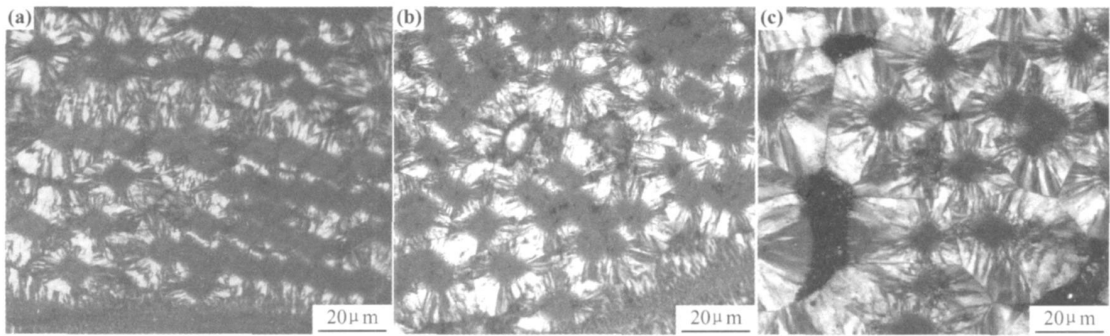


图 5 不同气体滞留时间 C/C 试样偏光照片 (a) 0.01s; (b) 0.02s; (c) 0.03s
Fig. 5 PLM micrographs of C/C samples (a) 0.01s; (b) 0.02s; (c) 0.03s

由于渗透时间一样, 密度接近, 外层高织构热解炭基体的长大程度基本一致, 接近 10 μ m。而图 5c 是在滞留时间 0.03s 致密化 200h 后的组织形貌, 明显高织构热解炭基体要张得更大, 达到 15 μ m 左右, 但是仍然存在较大的孔隙。

图 6 为 C/C 复合材料典型织构高倍扫描电镜照片, 进一步证实了 C/C 复合材料具有双层热解炭基体。最近的研究结果认为, 高织构热解炭的形成取决于均相气相反应中形成的芳香族大分子碳氢化合物与线性小分子尤其是乙炔等碳氢化合物的比例, 即 R 值。当 R 值达到一个合适值时便生成高织构, 否则只能生成中织构或低织构^[9, 10]。碳纤维表面形成的第一层 MT 织构, 其原因可能如下: (1) 在这三种气体滞留时间下, 前驱体在预制体周围停留的时间都较短, 进入预制体内部的多为线性小分子, 或质量和体积都较小的芳香分子, 这样以来生成热解炭的碳氢化合物中线性小分子占统治地位, 使得 R 偏离最优值范围, 从而生成 MT 织构; (2) 预制体在经预处理后, 位于纤维表面的一层黏胶并没有处理干净, 从而经高温炭化后形

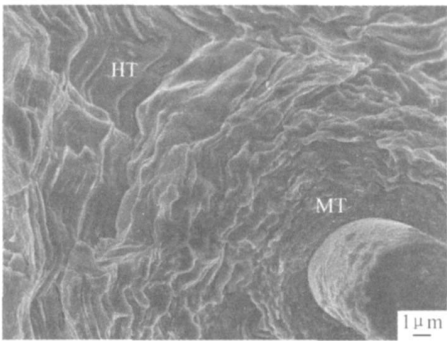


图 6 C/C 复合材料扫描电镜照片
Fig. 6 SEM micrograph of C/C composites

成了一层 MT 织构。对于 MT 的具体形成原因, 在今后将利用透射电镜 (TEM) 加以分析。随着致密化的进行, 预制体孔隙结构发生演变, 其 A/V (表面积/气孔体积) 值迅速增大, 导致孔隙内部及微沉积区域气体分压发生变化, 致使 R 值处于最佳比值范围, 从而生成高织构粗糙层。对于沉积后期, 为什么高织构热解炭的沉积可以一直保持而没有随着 A/V 值的变化而发生改变, 可能是因为在此工艺条件下, 前驱体热解生

成的混合气体有较好的气体组成, 致使 R 值在 A/V 值一直变化的情况下, 始终处于生成高织构热解炭的比值范围。

3 结论

(1) 以天然气为炭源, 无载气, 在较短的气体滞留时间 (0.01s) 下, 150h 内可以制备出表观密度达 1.75g/cm^3 以上, 密度梯度呈现内高外低特点的 C/C 复合材料。

(2) 制备的 C/C 复合材料组织结构为 MT 和 HT 的双层织构, MT 只在纤维表面存在, 并且厚度小于 $2\mu\text{m}$, 其他均为 HT 组织。

参考文献

- [1] 李贺军. 炭/炭复合材料[J]. 新型炭材料, 2001, 16(2): 79–80.
- [2] GOLECKI I. Rapid vapor phase densification of refractory composites[J]. Materials Science and Engineering, 1997, 20(2): 37–124.
- [3] DELHAES P. Chemical vapor deposition and infiltration processes of carbon materials[J]. Carbon, 2002, 40(5): 641–657.
- [4] BENZINGER W, H ÜTTINGER K J. Chemical vapor infiltration of pyrocarbon II the influence of increasing methane partial pressure at constant total pressure on infiltration rate and degree of pore filling[J]. Carbon, 1998, 36(7–8): 1033–1042.

(上接第 32 页)

(2) 增强体中的纤维伸直与否决定拉伸断裂的破坏模式; 用三向正交结构增强的 C/C 复合材料的拉伸断裂破坏模式呈脆性破坏, 用角联锁结构增强的 C/C 复合材料的拉伸断裂破坏模式呈塑性破坏, 前者沿拉伸方向的纤维束是伸直的, 而后者是弯曲的。

(3) 由于所制试样是随生产放置在致密化炉内, 而致密程度受样品在炉中位置的影响, 因此所制备三维机织 C/C 复合材料密度低于正常生产的针刺毡 C/C 复合材料。密度是决定 C/C 复合材料性能的决定性因素, 从本实验过程看, 如果进一步增大三维机织 C/C 复合材料密度, 减少材料内孔隙, 有望使三维机织 C/C 复合材料整体的力学性能进一步提高。

参考文献

- [1] 李贺军. 炭/炭复合材料[J]. 新型炭材料, 2001, 16(2): 79–80.
- [2] 韩红梅, 张秀莲, 李贺军, 等. 碳/碳复合材料高温力学行为研究[J]. 新型炭材料, 2003, 18(1): 20–24.
- [3] SAVAGE G. Carbon/Carbon Composites[M]. Cambridge: Chapman & Hall, 1993.
- [4] 陈强, 李贺军, 李爱军, 等. 人工神经网络建模在抗烧蚀碳/碳复合

- [5] BENZINGER W, H ÜTTINGER K J. Chemical vapor infiltration of pyrocarbon III the influence of increasing methane partial pressure at increasing total pressure on infiltration rate and degree of pore filling[J]. Carbon, 1998, 37(2): 181–193.
- [6] HU Z J, SCHÖCH G, H ÜTTINGER K J. Chemistry and kinetics of chemical vapor infiltration of pyrocarbon: VII: infiltration of capillaries of equal size[J]. Carbon, 2000, 38(7): 1059–1065.
- [7] ZHANG W G, HU Z J, H ÜTTINGER K J. Chemical vapor infiltration of carbon fiber felt: optimization of densification and carbon microstructure[J]. Carbon, 2002, 40(7): 2529–2545.
- [8] ZHANG W G, H ÜTTINGER K J. Densification of a 2D carbon fiber preform by isothermal, isobaric CVI: kinetics and carbon microstructure[J]. Carbon, 2003, 41(12): 2325–2337.
- [9] XU Guo-zhong, LI He-jun, BAI Rui-cheng, et al. Influence of the matrix texture on the fracture behavior of 2D carbon/carbon composites[J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 478(1–2): 319–323.
- [10] 徐国忠, 李贺军, 刘皓, 等. 改进 ICVI 工艺制备 C/C 复合材料的基体织构研究[J]. 无机材料学报, 2008, 23(1): 175–179.

基金项目: 国家“973”资助项目 (2006CB600908); 高等学校学科创新引智计划资助项目 (B08040)

收稿日期: 2009-01-04; 修订日期: 2009-06-25

作者简介: 和永岗 (1978—), 男, 博士研究生, 从事 C/C 复合材料工艺及组织性能方面的研究工作, 联系地址: 陕西西安西北工业大学 541 信箱 (710072), E-mail: heyg@mail.nwpu.edu.cn

材料基体改性研究中的应用[J]. 新型炭材料, 2004, 19(4): 275–281.

- [5] 李贺军, 罗瑞盈, 杨峥, 等. C/C 复合材料增强体结构对性能影响的研究[J]. 复合材料学报, 1998, 15(2): 53–56.
- [6] 苏君明, 杨军, 肖志超, 等. C/C 复合材料飞机刹车盘的结构与性能[J]. 新型炭材料, 2006, 21(1): 81–89.
- [7] NEUMEISTER J, JANSSON S, LECKIE F. The effect of fiber architecture on the mechanical properties of carbon/carbon fiber composites[J]. Acta Mater, 1996, 44(2): 573–578.
- [8] 杨彩云, 李嘉禄. 复合材料用 3D 角联锁结构预制件的结构设计及新型织造技术[J]. 东华大学学报: 自然科学版, 2005, 31(5): 53–58.
- [9] YANG Caiyun, KIM YONG K, UVAIS A Q, et al. Related strength properties of 3D fabrics[J]. Textile Research Journal, 2004, 74(7): 634–639.

基金项目: 天津市自然科学基金资助项目 (06YFJMJC03000)

收稿日期: 2008-06-30; 修订日期: 2009-07-01

作者简介: 杨彩云 (1959—), 女, 博士, 教授, 主要从事纺织复合材料制备及力学性能方面的研究工作, 联系地址: 天津市河东区成林道 63 号天津工业大学纺织学院 (300160), E-mail: yangcaiyn@tjpu.edu.cn