

碳源对微正压 ICVI 炭/炭复合材料的密度和结构的影响

黄启忠, 刘立海, 谢志勇, 周乐平, 谭瑞轩, 郭俊

(中南大学粉末冶金国家重点实验室, 湖南长沙, 410083)

摘要: 分别采用石油液化气和丙烯作为碳源、氮气作为载气、针刺毡作为多孔预制体, 在微正压 ICVI 沉积炉中制备炭/炭复合材料, 沉积温度为 820~970 °C, 每个样品均沉积 120 h。研究不同的碳源对材料增密、密度均匀性和显微结构的影响, 采用偏光显微镜和扫描电镜观察热解炭的显微结构和沉积表面形貌, 采用排水法测量材料的密度。研究表明, 在不同碳源条件下, 材料的密度都随沉积温度的升高先增加后减小, 热解炭均为中等织构, 但是, 其微观组织形貌存有差别; 以石油液化气作为碳源, 在 940 °C 沉积密度达到 1.53 g/cm³, 样品内外存在 0.022 g/cm³ 密度梯度, 沉积表面形貌粗糙、有球状的凸起; 丙烯作为碳源, 在 880 °C 沉积密度达到 1.51 g/cm³, 样品内外存在 0.036 g/cm³ 密度梯度, 沉积表面光滑。

关键词: 微正压 ICVI; 炭/炭复合材料; 碳源; 热解炭

中图分类号: TB332

文献标识码: A

文章编号: 1672-7207(2008)06-1201-06

Influence of hydrocarbon gas on density and texture of C/C composites prepared by micro-positive ICVI

HUANG Qi-zhong, LIU Li-hai, XIE Zhi-yong, ZHOU Le-ping, TAN Rui-xuan, GUO Jun

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

Abstract: Using liquefied petroleum gas (LPG) and C₃H₆ as carbon sources, N₂ as carrier gas, needle-punched carbon felt as porous preforms, C/C composites were fabricated at 820–970 °C deposited for 120 h under micro-positive pressure by isothermal chemical vapor infiltration (ICVI). The influences of different carbon sources on the densification, density uniformity and microstructure were investigated. The textures and surface morphologies of pyrocarbons were observed by polarized light microscopy (PLM) and scanning electron microscopy (SEM) separately, and the bulk density of these C/C composites were measured by water displacement method. The results show that the bulk densities of the samples using different carbon sources increase firstly, and then decrease with the increase of deposition temperature. The textures of pyrocarbon using different carbon sources are medium-textured, but their microstructures are difference. The average density of sample using LPG as carbon source is 1.53 g/cm³ at 940 °C, and there exist 0.022 g/cm³ density grads in the inside and outside of sample, and the morphology of deposition surface is rough and has sphericity protruding. The average density of sample using C₃H₆ as carbon source is 1.51 g/cm³ at 880 °C, and the inside and outside of sample possess 0.036 g/cm³ density grads, and the morphology of deposition surface is smooth.

Key words: micro-positive pressure ICVI; carbon/carbon composite; hydrocarbon gas; pyrocarbon

C/C 复合材料是一类高性能复合材料, 具有密度低, 比强度和比模量高, 高温耐磨性、耐热冲击性以及热稳定性强等优点, 在航空航天领域诸如飞机刹车

盘、导弹鼻锥以及燃烧室等方面具有广阔的应用前景, 同时, 在机械制造、核能、高级跑车、体育用品以及生物医疗等领域也有非常广泛的应用^[1-3]。传统 C/C

收稿日期: 2008-01-20; 修回日期: 2008-04-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50772134); 国家重点基础研究发展计划项目(2006CB600901)

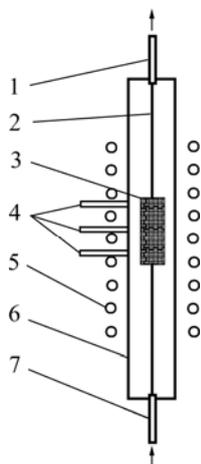
通信作者: 谢志勇(1970-), 男, 湖南耒阳人, 博士后, 从事 C/C 复合材料的研究; 电话: 0731-8836078; E-mail: xiezhiyong310@tom.com

复合材料的制备均采用负压工艺,其工艺条件一般是温度低于 1 100 °C,炉压为 500~10 000 Pa,该工艺具有不损伤纤维、微观组织性能较好等优点,但是,其材料制备周期长,成本高。例如,采用等温 CVI 工艺,一般需沉积 500~1 000 h 甚至更长的时间,而且反应气体的利用率较低,使用丙烯时利用率仅为 7%~12%,甲烷为 10%~15%。另外,真空泵易损坏,给维修和生产都带来不便,这些因素都限制了其进一步应用^[4-6]。因此,快速、低成本制备 C/C 复合材料将成为目前急需解决的问题。在此,本文作者采用微正压等温化学气相沉积(Isothermal chemical vapor infiltration, ICVI)法研究不同的碳源(石油液化气 and 丙烯)对 C/C 复合材料增密和热解炭显微结构的影响。该工艺依靠反应气体的自然流动填充石英管以及将反应后的气体排出管外,无需机械泵抽真空,因此,反应气体在石英管内滞留时间较长,气体的利用率较高,使预制体的沉积速率大大提高,从而缩短材料的制备周期,降低成本。

1 实验

1.1 样品制备

C/C 复合材料预制体选用普通针刺炭毡,初始密度为 0.1 g/cm³,尺寸(长×宽×高)为 120 mm×42 mm×11 mm。碳源分别采用石油液化气(Liquefied petroleum gas, LPG)和丙烯(C₃H₆),以氮气(N₂)作为载气,沉积温度为 820~970 °C,所有样品在沉积炉(图 1 所示)中一次性沉积 120 h。



1—出气孔; 2—碳纤维; 3—预制体; 4—热电偶; 5—电阻;
6—石英管; 7—进气口

图 1 等温化学气相渗透炉示意图

Fig.1 Schematic drawing of ICVI furnace

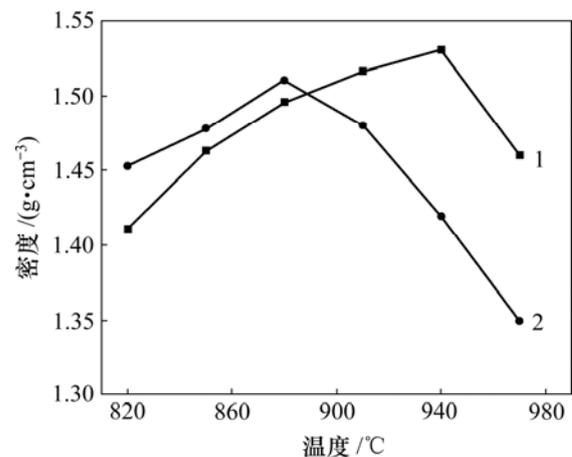
1.2 结构分析

采用 Leica MeF3A 金相显微镜观察样品中热解炭的组织结构并且测量其消光角。利用 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜观察样品的沉积表面形貌以及采用排水法测量材料的表观密度。

2 结果与讨论

2.1 增密和密度分布

图 2 所示为以 LPG 和 C₃H₆ 作为碳源,材料密度与沉积温度的关系。由图 2 可知,不论是以 LPG 还是 C₃H₆ 作为碳源,坯体的密度都是随温度的升高而升高,然后下降;以前者作为碳源,在 940 °C 沉积密度达到最大(1.53 g/cm³),之后则显著下降,从后者作为碳源,在 880 °C 沉积密度达到最大(1.51 g/cm³),然后随之下降;当沉积温度低于 890 °C 时,后者的增密速度均大于前者,当沉积温度高于 890 °C 时,结果则刚好相反。



1—LPG; 2—C₃H₆

图 2 材料密度与沉积温度的关系

Fig.2 Relationship between bulk density and deposition temperature

沉积温度是影响 CVI 最敏感的工艺参数,对于同一碳氢化合物,沉积温度决定了热解反应的活化能^[7-8],随着沉积温度的升高,会导致一系列相互竞争的反应被同时加速,形成热解炭的主要气相组分由线性小分子逐渐变成芳烃小分子,导致沉积速率增加。但是,若沉积温度过高,则反应中间产物分子增大,形成多环芳香烃大分子(PAHs),甚至会形成炭黑,这

样, 会导致坯体表面过早结壳, 碳源气体向坯体内部的扩散受到抑制, 对坯体的快速均匀致密以及整体密度的进一步提高不利。此外, 不同的碳源气体其热稳定性不同, 对于 C/C 复合材料的制备一般选择热稳定性高的碳源, 其裂解过程不剧烈, 容易控制。Hu 等^[9]通过研究发现, C₃H₆ 气体进入反应空间在 0.1 s 内几乎完全裂解为 C₂、苯以及多环中间产物, 与此同时达到最大浓度, 这就是以 C₃H₆ 气体作为碳源容易导致材料表面结壳现象的主要原因之一。然而, LPG 是一种混合气体, 主要成分为丁烯、丁烷、丙烷和戊烷, 其质量分数分别为 40%~50%, 30%~40%, 17% 和 3%~5%, 其中大部分气体的热稳定性能比丙烯的高, 裂解速度也比 C₃H₆ 的慢, 有利于气体向坯体内部的扩散和材料整体密度的进一步提高。

对 940 °C(LPG)和 880 °C(C₃H₆)沉积的 1 号和 2 号样品进行密度分布测量, 取样示意图如图 3 所示。因为预制体周围的沉积环境相同, 故只对其一半进行表面密度的测量, 结果如图 4 所示, 其中横坐标从左向右的取值对应图 3 中自底向上 A 和 E, B 和 F, C 和 G, D 和 H 之间的距离。由图 4 可知, 样品外侧的密度略高于内侧密度, 不同碳源下沉积的 1 号和 2 号样品, 内外侧之间分别存在着大约 22 mg/cm³ 和 36 mg/cm³ 的密度梯度。这是因为开始沉积时预制体中孔隙较多, 气体扩散很快, 沉积反应是控制步骤, 随着预制体密度的增加, 其内部孔隙的直径逐渐减小, Knudsen 扩散逐步取代 Fick 扩散, 气体扩散进入预制体内部变得越来越困难。但是, 在预制体表面, 由于路径短, 沉积反应速度仍然保持较高水平, 导致表面的密度略高于心部密度。

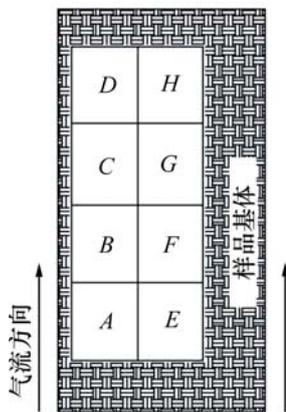
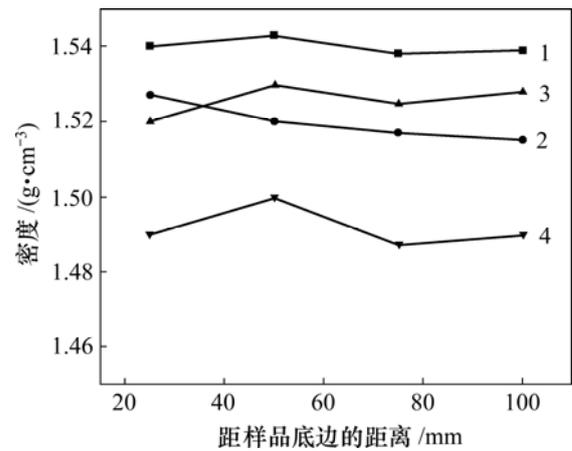


图 3 密度测量取样示意图

Fig.3 Schematic drawing for measurement of density



1—1 号样品的外侧; 2—1 号样品的中间位置;
3—2 号样品的外侧; 4—2 号样品的中间位置

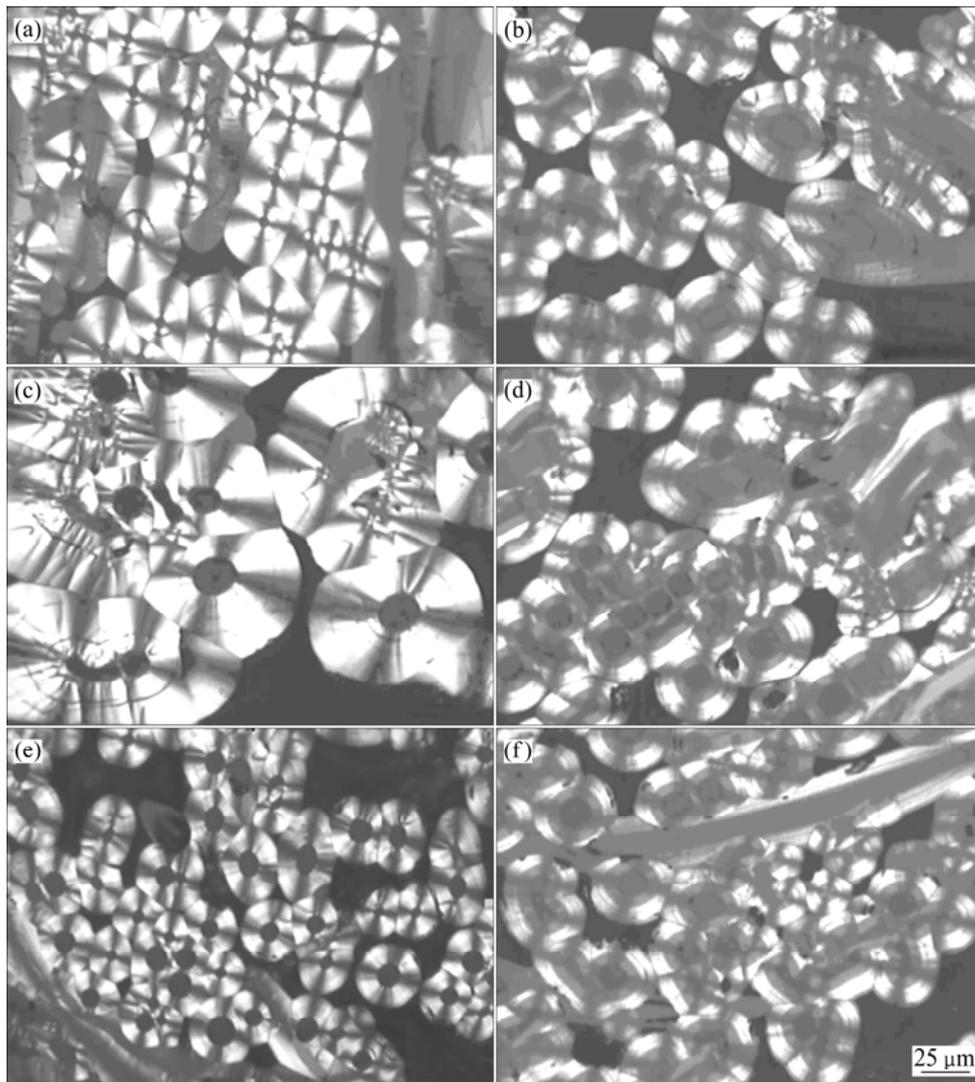
图 4 不同浓度条件下预制体密度沿样品长度方向分布

Fig.4 Comparison of density distribution of preform along long position under different concentrations

2.2 组织结构分析

图 5 所示为分别以 LPG 和 C₃H₆ 作为碳源, 在不同温度(880, 910 和 940 °C)沉积所获得的热解炭偏光显微照片。根据文献[10-11], 热解炭在偏光显微镜下的结构大致可分为 3 类, 即粗糙层结构(RL)、光滑层结构(SL)和各向同性结构(ISO)以及带状结构(以上任意两者或两者以上的组合体), 也有资料将前 3 种组织结构分别称为高等织构、中等织构和低等织构^[12]。一般认为, RL 结构在光学上各向异性, 具有较强的光学活性, 有许多的生长锥并且这些生长锥产生于基体或沉积物上且贯穿整个生长面, 而且 RL 结构在偏光下具有不规则的消光“十”字, 环形裂纹很少, 视觉效果十分粗糙; SL 结构在光学上也是各向异性, 但是, 其光学活性与 RL 的相比较低, 没有生长锥形成, 在偏光下具有明显的“十”字消光, 环形裂纹清晰可见, 表面视觉效果非常光滑; ISO 结构在光学上各向同性, 无生长锥特征, 无消光“十”字, 无环形裂纹, 在偏振光下不具有光学活性, 呈现一片暗色。

从图 5 可以看出, C₃H₆ 作为碳源, 在不同温度下沉积的样品均为二元带状结构, 靠近纤维的热解炭为低织构热解炭, 而外围出现的大量银白色热解炭为中等织构热解炭; LPG 作为碳源, 在不同温度下沉积的样品均为中等织构热解炭, 但是, 其形貌存在一些差异。在 880 °C, 为典型的中等织构; 在 910 °C, 沉积面上存有许多柱状的生长锥, 而且此生长锥可以在整



(a) LPG, 880 °C; (b) C₃H₆, 880 °C; (c) LPG, 910 °C; (d) C₃H₆, 910 °C; (e) LPG, 940 °C; (f) C₃H₆, 940 °C

图 5 以 LPG 和 C₃H₆ 为炭源在不同温度下沉积所获 C/C 复合材料的偏光显微照片

Fig.5 Microstructures of C/C composites from C₃H₆ or LPG at different deposition temperatures

个生长面上连续再生, 此种结构属于再生结构热解炭^[13-14]; 在 940 °C, 其结构无环形裂纹、出现较平滑的褶皱、消光“十”字也出现不同程度的开叉现象, 但是, 其生长锥不明显。

图 6 所示为热解炭消光角随沉积温度的变化曲线。由图 6 可知, 在实验温度范围内, 热解炭主要为中等织构, 消光角随沉积温度的升高而增加; 在相同温度下, 以 LPG 作为碳源所获得的热解炭织构多于 C₃H₆ 作为碳源时所获得的热解炭织构, 并且随着沉积温度的升高, 有朝着高织构变化的趋势。

图 7 所示为 LPG 和 C₃H₆ 分别作为碳源, 在 940 °C 沉积的热解炭表面 SEM 形貌照片。此照片的取样位

置均位于坯体的内部围绕单根纤维沉积的热解炭。前者沉积表面形貌粗糙, 有类似球状的凸起, 具有向高织构热解炭变化的趋势; 而后的沉积表面光滑, 属于典型的光滑层结构^[15]。此结果与用偏光显微镜观察的结果相一致。

不同的碳源在相同的沉积温度下获得的热解炭微观结构存在一定差异, 其原因可能与碳源的化学成分不同有关。C₃H₆ 作为单一组分, 反应产生的中间产物的种类较少, 分子质量也较单一, 沉积热解炭时难以形成大小分子间的级配优势, 造成其芳构化能力较弱, 使得其形成的热解炭结构在较宽的温度范围内比较单一; 而 LPG 是一种烯烃和烷烃的混合物, 在某种温

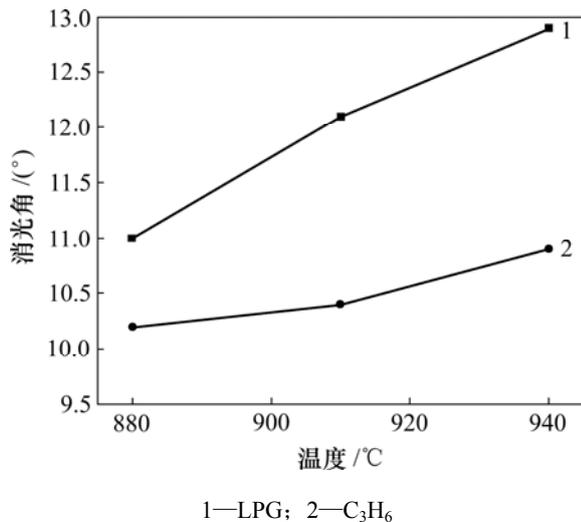
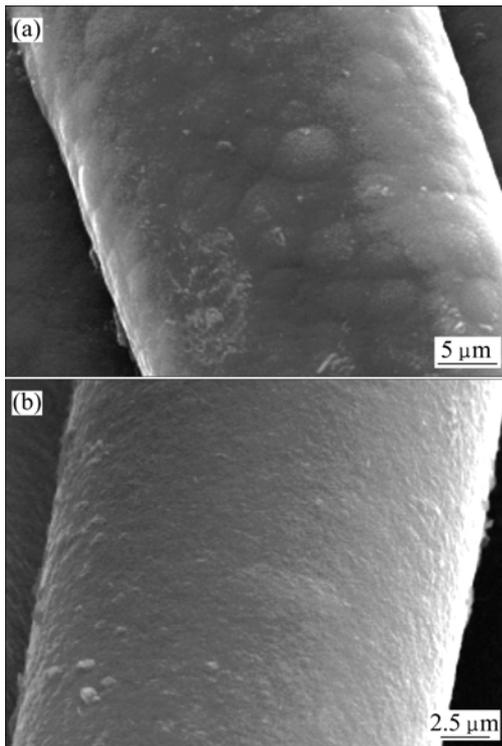


图6 热解炭消光角随沉积温度的变化曲线

Fig.6 Curves of extinction angle variation with temperature for pyrocarbon



(a) LPG; (b) C₃H₆

图7 热解炭沉积表面 SEM 形貌

Fig.7 SEM images of pyrocarbons

度下热解的产物种类和分子质量不同, 在沉炭前易表现级配优势; 同时, 在不同温度下, 不同组分热解中间产物可以互补, 从而获得不同形貌结构的热解炭^[16]。

3 结 论

a. 采用微正压 ICVI 工艺制备 C/C 复合材料, 可以较大幅度地提高致密速度, 缩短材料制备周期。在实验温度范围内, 材料的密度随沉积温度的升高率先增加后减小; 以 LPG 作为碳源, 在 940 °C 沉积 120 h, 材料密度达到 1.53 g/cm³; 以 C₃H₆ 作为碳源, 在 880 °C 沉积 120 h, 材料密度达到 1.51 g/cm³。

b. 采用微正压 CIVI 工艺可以制备出密度均匀性较好的 C/C 复合材料, 分别采用 LPG(940 °C)和 C₃H₆(880 °C)作为碳源进行沉积时, 样品内外侧之间存在着约 22 mg/cm³ 和 36 mg/cm³ 的密度梯度, 且样品外部密度略高于内部密度。

c. 通过偏光显微镜和扫描电镜观察分析可知, 以 LPG 作为碳源, 热解炭的组织结构主要是中等织构, 但是, 随着沉积温度的升高, 消光角逐渐增大, 沉积表面形貌粗糙、有球状的凸起, 热解炭的组织结构有向高织构变化的趋势; 以 C₃H₆ 作为碳源, 主要获得二元带状结构热解炭, 沉积表面光滑, 消光角随温度的变化缓慢。

参考文献:

- [1] Krenkel W, Heidenreich B, Renz R. C/C-SiC composites for advanced friction systems[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2002, 4(7): 427-436.
- [2] Donal L S. Unique applications of carbon/carbon composite materials[J]. *SAMPE Journal*, 1999, 35(3): 27-39.
- [3] 张明瑜, 黄启忠, 朱建军, 等. 湿式 C/C 制动材料的摩擦特性及其数值模拟[J]. *中南大学学报: 自然科学版*, 2007, 38(2): 195-199.
ZHANG Ming-yu, HUANG Qi-zhong, ZHU Jian-jun, et al. Wet friction properties and numerical simulation of C/C composites[J]. *Journal of Central South University: Science and Technology*, 2007, 38(2): 195-199.
- [4] Reznik B, Gerthsen D, Zhang W, et al. Texture changes in the matrix of an infiltrated carbon fiber felt studied by polarized light microscopy and selected area electron diffraction[J]. *Carbon*, 2003, 41(2): 376-380.
- [5] 谢志勇, 黄启忠, 苏哲安, 等. 多元耦合物理场作用下化学气相沉积快速制备炭/炭复合材料的方法. 中国, 2004100-29034.X[P]. 2004.

- XIE Zhi-yong, HUANG Qi-zhong, SU Zhe-an, et al. A rapid densification method of chemical vapor infiltration for the fabrication of carbon/carbon composites by multi-factor coupling physical fields: China, 2004100-29034.X[P]. 2004.
- [6] 汤中华, 邹志强, 熊杰, 等. 用 CVI 增密技术制备航空刹车用 C/C 复合材料[J]. 中南工业大学学报: 自然科学版, 2002, 33(4): 380-384.
- TANG Zhong-hua, ZOU Zhi-qiang, XIONG Jie, et al. Fabrication of carbon-carbon composites for aircraft brakes by directional flow thermal gradient chemical vapor infiltration[J]. Journal of Central South University of Technology: Natural Science, 2002, 33(4): 380-384.
- [7] 徐国忠, 李贺军, 张守阳, 等. ICVI 工艺参数对 C/C 复合材料快速均匀致密化的影响[J]. 材料导报, 2006, 20(12): 87-90.
- XU Guo-zhong, LI He-jun, ZHANG Shou-yang, et al. Influence of the parameters of ICVI technics on rapid and uniform densification of C/C composites[J]. Materials Review, 2006, 20(12): 87-90.
- [8] Oberlin A. Pyrocarbons[J]. Carbon, 2002, 40(1): 7-24.
- [9] HU Z J, Zhang W G, Hüttinger K J, et al. Influence of pressure, temperature and surface area/volume ratio on the texture of pyrolytic carbon deposited from methane[J]. Carbon, 2003, 41(4): 749-758.
- [10] Lieberman M L, Pierson H O. Effect of gas phase conditions on resultant matrix pyrocarbons in carbon/carbon composites[J]. Carbon, 1974, 12(3): 233-241.
- [11] Granoff B, Pierson H O, Schuster D M. The effect of chemical vapor deposition conditions on the properties of carbon carbon composites[J]. Carbon, 1973, 11(3): 177-187.
- [12] Zhang W G, HU Z J, Hüttinger K J. Chemical vapor infiltration of carbon fiber felt: optimization of densification and carbon microstructure[J]. Carbon, 2002, 40(14): 2529-2545.
- [13] 于澍, 李溪滨, 刘根山, 等. 热解炭结构对炭/炭复合材料摩擦磨损性能的影响[J]. 中南工业大学学报: 自然科学版, 2002, 33(6): 613-616.
- YU Shu, LI Xi-bin, LIU Geng-shan, et al. Influence of microstructure of pyrolytic carbon on friction and wear properties of carbon/carbon composites[J]. Journal of Central South University of Technology: Natural Science, 2002, 33(6): 613-616.
- [14] Bourrat X, Fillion A, Naslain R, et al. Regenerative laminar pyrocarbon[J]. Carbon, 2002, 40(15): 2931-2945.
- [15] 刘立海, 黄启忠, 谢志勇, 等. 热解炭的微观结构及其测试方法[J]. 炭素技术, 2007, 16(151): 17-22.
- LIU Li-hai, HUANG Qi-zhong, XIE Zhi-yong, et al. Microstructure characterization and measurements of pyrolytic carbon[J]. Carbon Techniques, 2007, 16(151): 17-22.
- [16] 谢志勇. 多元耦合物理场 CVI/CVD 快速制备热解炭材料及其结构、机理的研究[D]. 长沙: 中南大学粉末冶金国家重点实验室, 2005.
- XIE Zhi-yong. Research on microstructure and mechanism of pyrolytic carbon rapidly prepared with multi-factor coupling physical fields CVI/CVI[D]. Changsha: State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, 2005.