

文章编号: 1000-324X(2003)01-0121-08

CLVI 制备 C/C 复合材料的微观结构及力学性能研究

孙万昌, 李贺军, 陈三平, 张守阳, 李克智
(西北工业大学材料科学与工程学院, 西安 710072)

摘要: 采用快速化学液相气渗透法制备了碳/碳复合材料, 沉积温度为 850~1400°C, 系统压力约 0.1MPa。利用偏光显微镜及扫描电子显微镜观察了基体热解碳的微观组织结构及断面形貌特征; 针对该技术特殊的致密化环境, 研究了三种类型热解碳的形成条件及沉积过程; 观察结果表明: 粗糙层热解碳以层状方式生长, 生长层面为曲面形状, 热解碳微观结构呈现出锥形生长特征; 同时测定了材料的力学性能, 发现材料破坏形式属于剪切—拉伸的复式破坏, 但拉伸破坏为主导形式, 材料的纤维/基体粘结强度较高, 薄弱环节是层间结合部位。

关键词: 碳/碳复合材料; 热解碳; 组织结构; 力学性能

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A

1 引言

化学液相气渗透工艺 (Chemical Liquid-Vaporized Infiltration, CLVI), 是制备碳/碳复合材料的一种极具潜力的先进技术, 大幅度降低了制备成本, 因而引起了碳/碳复合材料界的极大关注^[1]。热解碳的微观组织结构及其形貌特征一方面反映出其内部结构的一些信息, 同时也记录了热解碳在纤维基底表面的生长过程, 从而为研究热解碳的沉积、生长机理和生长动力学提供了有力的证据^[2]。热解碳的形成过程极其复杂, 对工艺条件极其敏感, 制备工艺、沉积条件改变, 热解碳的结构、性能也会发生大幅度变化^[3~7]。CLVI 特殊的致密化环境及沉积条件对热解碳的形成、组织结构及生长行为的影响较为复杂, 并将进一步影响到复合材料的各项性能。至今, 基体热解碳沉积方面的研究主要集中在气相 CVI 工艺, 而对于 CLVI 技术沉积的热解碳的微观组织结构研究甚少^[8], 关于热解碳的沉积机理、生长行为及力学性能研究方面还未见报道。为此, 本文观察了该工艺沉积的基体热解碳的组织构成与形貌特征, 探讨了 CLVI 工艺对热解碳组织的影响; 并就占主要组织的 RL 层热解碳的形貌结构进行了分析, 研究了 RL 组织的生长过程及生长特征; 并测定了该材料的力学性能, 分析了其失效模式及其原因。

2 实验过程

3K-PAN 基二维平纹碳布经缠绕叠层, 碳布层间用碳纤维针刺连接而成增强体, 基体前驱体为液态低分子有机化合物, 通过 CLVI 致密技术制得 2D-C/C 复合材料, 温度范围为

收稿日期: 2001-11-23, 收到修改稿日期: 2002-02-25

基金项目: 国家自然科学基金 (50072019)

作者简介: 孙万昌 (1965-), 男, 博士。E-mail: sunwanchang@sohu.com

800~1400°C, 系统压力约为 0.1MPa 左右. 采用排水法测定试样的表观密度; 用作力学性能测试的试样表观密度为 1.62~1.70g/cm³; 通过三点弯曲试验测试材料的弯曲强度、层间剪切强度, 在 Instron 1105 (UNIVERSAL) 试验机上进行. 弯曲试样尺寸为: 56mm×10mm×4mm, 跨距为 40mm, 剪切强度试样的尺寸为: 25mm×4mm×3mm, 跨距为 10mm, 沿碳布叠层垂直方向加载, 测试速度为 0.5mm/min; 三点弯曲法测得破坏时的最大载荷, 用下式计算层间剪切强度: $\tau_s = 3P_b/4bh$, 其中 τ_s 为层间剪切强度 (MPa), P_b 为最大破坏载荷 (N), b 为试样宽度 (mm), h 为试样厚度 (mm). 用环氧树脂及固化剂对试样进行固化、包埋, 试样经粗磨、细磨、抛光后置于 Net-hot-I 型卧式光学显微镜上用正交偏光进行观察, 断裂试样用 JEDL JXA-840 型扫描电子显微镜观察.

3 结果和讨论

3.1 组织结构

CLVI 工艺致密化期间, 预制体内部存在相当大的热梯度, 致密化前沿温度高、气体压力高 (正压)、浓度大; 致密化期间预制体始终浸泡在液态烃中, 缩短了反应物渗透、扩散的路径; 预制体内部温度梯度引起的反应物浓度梯度以及液态烃剧烈沸腾形成液态及气态反应物的循环对流均促使反应物气体向致密化前沿快速流动、渗透、扩散, 消除了扩散传输的限制, 使得致密化过程受控于化学反应动力学; 随沉积面的逐渐向外移动, 由于热传导的作用, 预制体内部致密化区域沿径向的各薄层内的温度递增, 且气体浓度也在不断变化, 可以说每时每刻预制体内任何部位的沉积环境都在不断地发生变化, 由于这种不断变化着的沉积环境, 即影响形成热解碳组织结构的环境因素的复杂多变, 使得采用 CLVI 工艺制备的碳/碳复合材料组织结构具有多样性及复杂性.

CLVI 技术制备的 2D-C/C 复合材料基体热解碳在偏光显微镜及扫描电镜下观察, 其微观结构组织如图 1 所示. 图 1(a) 为纤维束间大孔隙内生长的较大的热解碳, 基体热解碳围绕着一个成核中心生长, 在正交偏光下, 图中间部位的热解碳组织表现出一种大范围的十分完整的十字消光效应, 且具有明显的周向层状结构, 这是光滑层组织 (SL), 其两侧为较小的生长锥结构; 图 1(b) 中热解碳组织内部出现好几层不同大小的锥状组织, 且每层都由许多细小锥融并构成, 该组织为粗糙层组织 (RL); 图 1(c) 照片中间部位纵向纤维间的孔隙内出现了光学活性较差的细小粒子, 图 1(e) 为试样断口的扫描电镜显微照片, 可以看出纤维表面上首先包覆着层状热解碳, 在层状热解碳上生长出颗粒状热解碳, 这些粒状热解碳属于各向同性组织 (ISO).

碳氢化合物气体在热解过程中, 反应生成中间物的分压逐渐增大, 当生成物的分压增大到超过沉积温度下的该物质的饱和蒸汽压时, 发生相变凝结而成核^[9]. 从反应热力学角度来讲, 沉积温度的高低决定了碳氢化合物气体分解的中间产物的存在形式及其属性, 温度较低时, 气体受到热激活作用小, 气相中的中间产物沉积单元以较大的基团存在, 其生长转变较慢, 沉积速率也较低, 能沉积的中间产物类型更多, 都可以脱氢碳化而生成热解碳, 因此有利于生成微观结构更复杂、不规则、取向度较低的 SL 组织, 在低倍偏光下表现出层状明显、锥状不明显的特征; 温度提高时, 气相中的沉积单元倾向于以低分子碳氢化合物自由基和小尺寸的含碳物质存在, 且物质种类少^[10], 碳层片越小越容易排列整齐, 使局部范围内的择优取向度很高, 但由于沉积速度快, 沉积单元数量多, 难以有充分时间形成大

范围的规整性, 所以倾向于形成近程局部取向性好但远程有序性较低的 RL 结构, 低倍偏光下呈现出锥状生长结构; 当沉积温度更高时, 中间产物形成的沉积单元在气相中已成核和晶粒长大, 碳化速率加快, 降低了沉积单元在固态表面发生沉积后的可塑性, 因此形成的粒状热解碳可能性越大, 从而趋于生成 ISO 结构^[11], 对此也可以解释为高温气体内形成的沉积单元突然遇到低温固体表面, 此时没有足够的能量发生表面过程和重排转变向有序结构转变, 同时由于低温时沉积单元粘性降低, 所以以各种小粒子形状简单堆积链接形成.

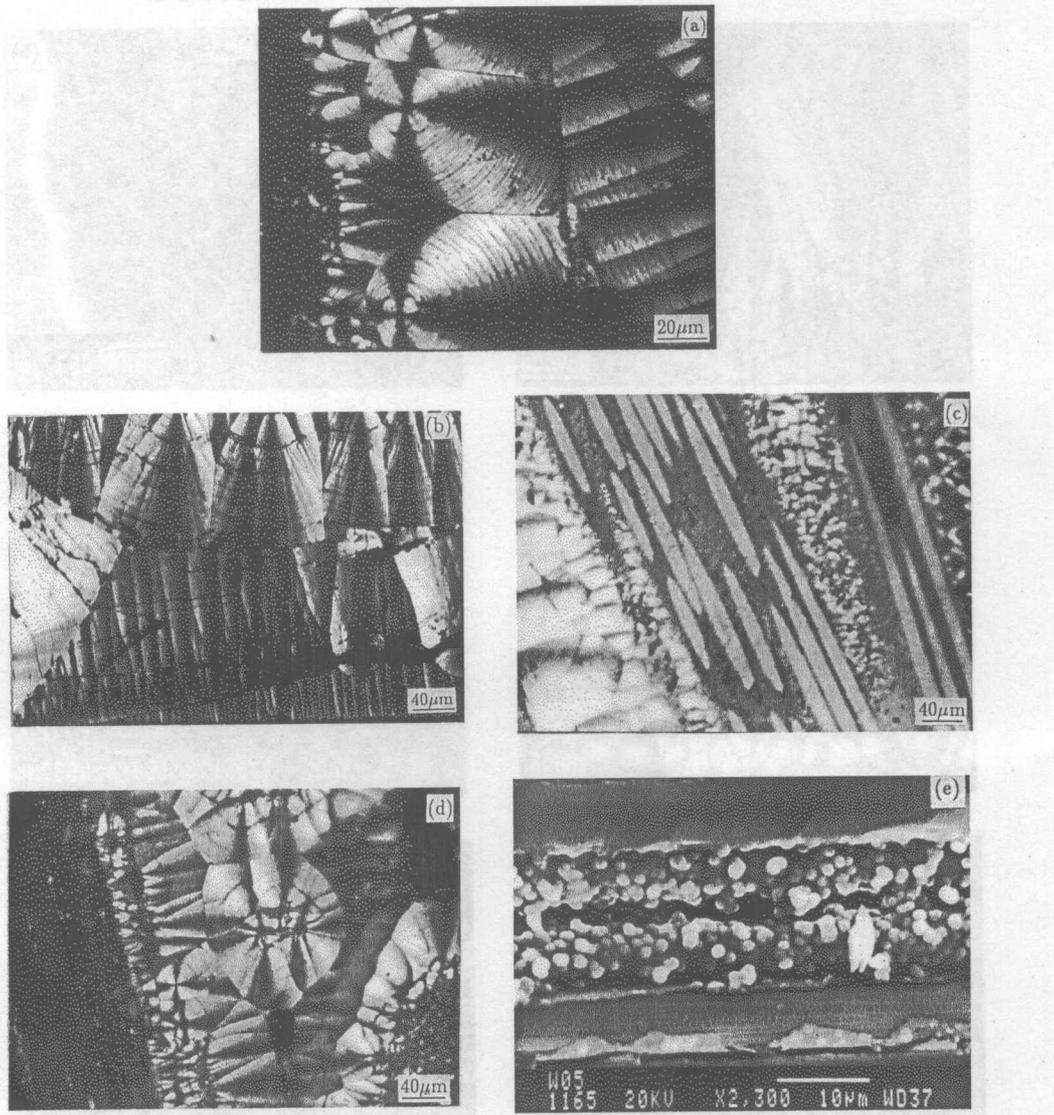


图 1 2D-C/C 的显微组织结构

Fig. 1 Microstructures of 2D-C/C composites

(a)(b)(c)(d) polarized light optical micrographs of polished samples; (e) fracture surface (SEM)

由于 CLVI 工艺沉积环境的复杂性, 经常得到 SL、RL、ISO 的混合型热解碳组织, 如图 1(a)、(c)、(d). 即使同一局部范围内属同一组织的热解碳, 也因为与沉积初期相比, 沉积温度、气体浓度的变化及不稳定性产生不同的微观组织结构, 如图 1(b)、(d) 中不同亮

度的热解碳,不同亮度的热解碳说明热解碳内碳层片具有不同的结构规整性,所表现出的光学活性不同,前期亮后期暗或不同部位的亮暗不同,涉及了不同的热解反应、中间产物及不同的沉积机制.

3.2 层状生长方式

在 CLVI 工艺条件下沉积得到的基体热解碳主要有以上三种,即 SL、RL 及 ISO,其中 ISO 很少,RL 占多数,以下分析 RL 组织的微观结构特征及其生长过程.

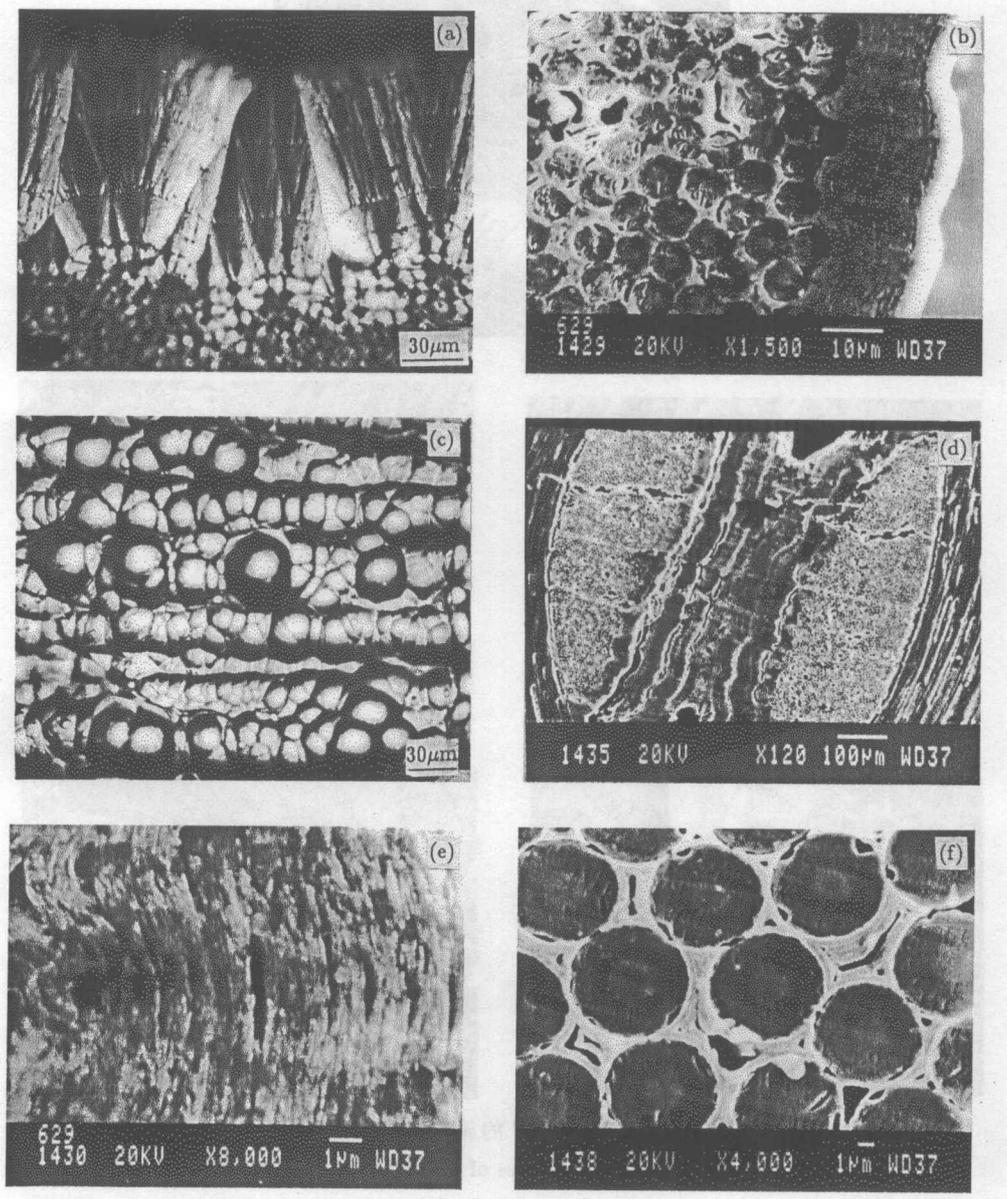


图 2 基体热解碳的微观形貌

Fig. 2 Morphologies of pyrolytical carbon

(a)(c) polarized optical micrographs; (b)(d)(e)(f) SEM micrographs

CLVI 工艺致密化过程中,气体处于不停的流动中,而气体的流动有助于降低表面成核

所需的气体饱和蒸汽压^[12], 同时由于预制体内部碳氢化合物气体压力高、浓度大, 相应地沉积表面附近吸附层内的气体压力和化学势都增大, 而气体化学势的增大导致成核的临界半径减小, 这几种因素都有利于成核的自发进行。

热解过程中, 气相中生成的各种中间产物当其饱和蒸汽压达到其沉积温度所需蒸汽压时, 就在纤维基材表面随机分布的活性点处优先成核, 表面活性点主要是一些表面缺陷, 包括杂质、裂缝及碳层面堆积的不规整之处, 如碳表面的价键不饱和处, 结构缺陷(空穴、位错和层面边缘等)^[13], 并且成核点数量的多少影响到锥状的多少及大小。由于热力学原因, 不同点的成核生长并不同步, 各生长锥的物理化学性质不完全相同, 各个生长锥的外形比较分明, 而由于动力学的作用又使得各生长点的宏观生长速率相近, 各锥的大小相近^[14], 如图 2(a) 所示。图 2(a) 为试样自由表面一侧的偏光形貌, 热解碳为明显的锥状生长结构, 并且可以看出, 当锥长大到一定程度时, 不是连续不断地继续长大而是终止, 在锥状顶部的热解碳层面上成为新的生长点, 生长出许多小锥, 并继续长大, 此生长行为与连续成核理论^[3]一致, 原因可以解释为, 当锥长大到一定程度, 锥顶部表面上的热解碳经进一步脱氢、碳化后与新形成的中间产物单元间的结构差别大, 相容性差, 界面能大, 难以结合继续进行平铺拓展, 而是在碳层面的缺陷活性点处重新成核生长。图 2(b) 为试样在扫描电镜下的微观组织结构, 可以看出一个个呈锥形形貌, 且对每个锥来说热解碳是一层一层生长的, 其层面均为曲面, 越到顶端曲面越大, 且能看到锥间界面。以上可以说明: 每个锥都是在纤维表面活性点处随机成核、生长, 层面生长成曲面形状, 随后的沉积单元以小片层状形式落到曲面上, 以台阶状形式铺展开来, 一层一层不断生长。由于纤维表面成核点较多, 因此不同锥的层面生长到一定程度相互抵触, 且越到后期生长层面越大, 即呈现出锥形形貌, 且每个锥生长层面始终保持曲面形状, 如图 2(c) 所示(图 2(c) 为试样断面偏光显微照片)。并且从一些扫描电镜照片可以观察到, 当纤维束表面较为平坦时, 生长的热解碳层面也较为平坦, 基本上以平铺形式扩展开来。虽然热解碳不是完善的三维有序晶体结构, 但其生长过程与某些有序晶体结构的形成较为相似^[7]。

图 2(d)、(e) 为试样层间或束间大孔隙内热解碳不同倍数的扫描电镜照片, 从图 2(e) 可以看出: 每个锥内部的片层取向比较一致, 每片层内由许多小片层状热解碳组成, 片层间结合致密, 各生长锥之间结合处密实, 整体片层取向差别不大。在热解碳生长过程中, 锥的出现是组织结构有序反映, RL 结构的高度各向异性可以认为是由生长锥进一步融并、重排并拓展后形成的。图 2(f) 为纤维束内的热解碳组织形貌照片, 可以看到束内的热解碳也是以层状形式生长得到的, 且层状包覆着纤维长大, 且每个周向层片是由许多小片层热解碳组成。

3.3 力学性能

CLVI 制备的 C/C 复合材料弯曲强度、剪切强度及弯曲破坏挠度值见表 1。

表 1 2D-C/C 复合材料力学性能
Table 1 Mechanical properties of 2D-C/C composites

Flexural strength/MPa	Shear strength/MPa	Flexural deflection/mm
182.0	26.7	0.48

经 CLVI 致密化后, C/C 材料内总会保留一定数量的孔隙, 尤其是束间或碳布层间,

当大孔隙附近的碳基体受载时,由于基体本身很脆,其断裂应变比碳纤维要小,在应力集中区产生变形后,基体很容易发生脆性破坏,从而产生应力的重新分配与裂纹的扩展,若碳布层间或束间的结合强度较低,则裂纹很容易扩展过去,形成层面间的贯穿性裂纹,引起层间分离,如图3(a)所示.

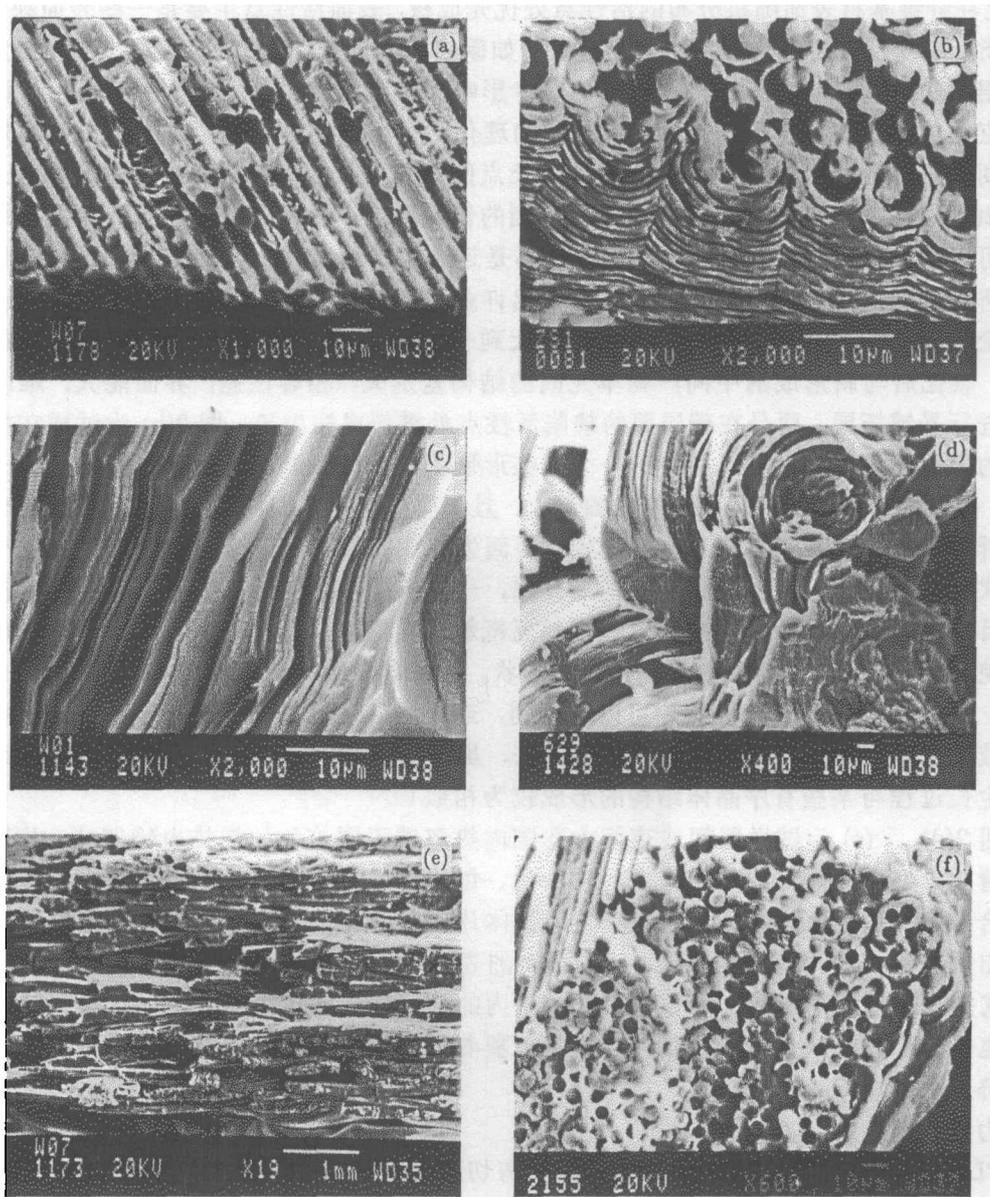


图 3 2D-C/C 复合材料的 SEM 断口形貌

Fig. 3 Fracture surfaces of 2D-C/C composites

2.2 节已述及, CLVI 致密化期间,热解碳在沉积过程中沿纤维表面形成层面结构,对热解碳本身来说,沿热解碳的层面方向的强度和模量较高,而垂直于层面方向的强度和模量较低^[15].因基体碳与碳纤维的膨胀系数不匹配及基体碳的各向异性产生的热应力,在平行碳层面方向有时 would 存在许多裂纹(如图3(b)、(c)所示),因此断裂面倾向于与碳层面平行,

表现为沿碳层面剥离的破坏方式. 如果碳层面的结合强度较高, 沿与碳纤维平行的碳层面方向传播的裂纹受阻后转移到临近层间继续扩展, 形成台阶状的裂纹扩展路径(图 3(d)), 这有利于弯曲强度的提高.

从试样低倍宏观断口可以看出(图 3(e)), 在拉伸断裂面处出现纤维及纤维束的脱粘、拔出、断裂及基体损伤等多重破坏现象. 图 3(f) 为纤维束内断裂面 SEM 形貌, 可以观察到: 纤维拔出量少, 断面较齐平, 说明材料的纤维 / 基体界面粘结强度较高. 以上试样的破坏形式说明, 破坏形式属于剪切-拉伸的复式破坏, 但拉伸破坏为主导形式, 材料的薄弱环节是层间结合部位.

4 结论

CLVI 技术沉积得到的基体热解碳, 各向同性组织 (ISO) 较少, 主要为各向异性的光滑层 (SL) 及粗糙层 (RL) 组织, 且因沉积环境的复杂性及不断变化的特征, 常得到混合型组织, 并且在局部范围内, 热解碳碳层面具有不同的结构规整性, 涉及了不同的热解反应及沉积机制; 粗糙层热解碳以层状方式生长, 生长层面为曲面形状, 热解碳微观结构呈现出锥形生长特征; 材料破坏形式属于剪切-拉伸的复式破坏, 但拉伸破坏为主导形式, 材料的纤维 / 基体界面粘结强度较高, 薄弱环节是层间结合部位.

参考文献

- [1] Golecki I. *J. Mater. Sci. & Eng. Reports*, 1997, **R20** (2): 74-82.
- [2] 张克从. 近代晶体学基出. 北京: 科学出版社, 1987. 126.
- [3] Goma J. *Carbon*, 1986, **24**(6): 691-698.
- [4] Casal E, Granda M. *Carbon*, 2001, **39**(1): 73-82.
- [5] Kaae J L. *Carbon*, 1985, **23**(6): 665-673.
- [6] M Li, Matsuyama R. *Carbon*, 1999, **37**(12): 1749-1757.
- [7] Blkkan E A. *Carbon*, 1991, **30**(4): 666-673.
- [8] Bruneton E, Narcy B. *Carbon*, 1997, **35**(10-11): 1599-1611.
- [9] Bokros J C, Price R J. *Carbon*, 1966, **3**(2): 503-519.
- [10] Benzinger W, Huttinger K J. *Carbon*, 1999, **37**(2): 1311-1322.
- [11] 侯向辉. 碳 / 碳复合材料快速 CVI 致密化技术及模拟研究 [博士学位论文]. 西安: 西北工业大学, 1998.
- [12] 斯蒂弗 H J. 高速流体中的凝结现象. 北京: 科学出版社, 1988. 23.
- [13] 孟广耀. 化学气相沉积与无机新材料. 北京: 科学出版社, 1984. 72.
- [14] 张守阳. 新型 CVI 法制备 C/C 复合材料工艺及机理研究 [博士学位论文]. 西安: 西北工业大学, 2000.
- [15] Buckley J D, Edie D D. *Carbon-Carbon Materials and Composites*. Park Ridge, New Jersey, 1993. 148-150.

Microstructures and Mechanical Properties of C/C Composites Prepared by CLVI

SUN Wan-Chang, LI He-Jun, CHEN San-Ping, ZHANG Shou-Yang, LI Ke-Zhi

(School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: C/C composites were fabricated by a rapid chemical liquid-vaporized infiltration (CLVI) processing. The deposition temperatures were in the range of 850~1400°C, and the system pressure was about 0.1MPa. The micro-morphologies and textural characteristics of pyrolytic carbon and fracture surfaces were observed by polarized light microscopy (PLM) and scanning electron microscopy (SEM). For the special densification situations of CLVI, the forming conditions and densification course of three types of pyrocarbons were investigated preliminarily. At the same time, mechanical properties of the composite were examined, and the fracture characters and failure mode were also analyzed. The results show that rough laminar (RL) pyrocarbon grows with curved layers and the microstructure of RL pyrocarbon presents cone-like features. The materials damages with shear-tension form, while tensile destruction dominates the failure mode; the binding strength of fiber/matrix interface is higher, and the weak positions are located within interlayers.

Key words carbon/carbon composites; pyrolytic carbon; microstructure; mechanical properties