

文章编号: 1000-324X(2008)01-0175-05

## 改进 ICVI 工艺制备 C/C 复合材料的基体织构研究

徐国忠, 李贺军, 刘 皓, 李妙玲, 王 闯, 陈拂晓

(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)

**摘 要:** 利用偏振光显微镜 (PLM) 和高分辨透射电镜 (HRTEM) 从微米到纳米尺度研究了改进等温化学气相沉积 (ICVI) 技术制备的 C/C 复合材料基体热解炭织构和精细结构特征. 结果表明: 纤维周围有 3 层不同织构的热解炭, 由纤维向外, 分别为光滑层、粗糙层和暗层. 基体与纤维之间以及不同织构基体间的界面结合较好, 高织构热解炭内有微裂纹存在, 并且裂纹在界面处终止扩展, 或以桥连的形式扩展. 不同织构热解炭在 HRTEM 下晶格条纹的近程和长程的择优取向度有明显区别.

**关 键 词:** C/C 复合材料; 织构; 消光角; 取向角

**中图分类号:** TB332 **文献标识码:** A

## Study of the Texture of C/C Composites Prepared by Improved ICVI Process

XU Guo-Zhong, LI He-Jun, LIU Hao, LI Miao-Ling, WANG Chuang, CHEN Fu-Xiao

(Carbon/Carbon Composites Research Center, Key Laboratory of Ultrahigh Temperature Composites, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**Abstract:** The texture and nanostructure of C/C composites infiltrated by improved ICVI process was investigated by polarized light microscopy and high spatial resolution transmission electron microscope, respectively. Results show that there are three layers of pyrocarbon with different texture around the fiber. They are smooth laminar, rough laminar and dark laminar pyrocarbon from fiber to exterior, respectively. The interface bonding between the matrix and the fiber as well as that among different texture are well combined. The microcracks generate and propagate in rough laminar pyrocarbon. They do not straight extend through the interface into the lower texture, but propagate by bridged-link through the interface into the lower texture. The preferential orientation of the crystal lattice for the different texture pyrocarbon is quite different in short ranges and long ranges.

**Key words:** carbon/carbon composites; texture; extinction angle; orientation angle

## 1 引言

热解炭的织构类型在很大程度上决定着 C/C 复合材料的热性能和力学性能. 研究表明, 当 C/C 复合材料的基体热解炭为光滑层时, 材料在拉伸或弯曲断裂时, 表现为脆性断裂, 而基体以粗糙层为主的 C/C 复合材料在断裂时表现为假塑性断裂<sup>[1]</sup>. 作为刹车材料使用时, 基体以粗糙层为主的 C/C 复合材料摩擦系数较适中而且稳定, 磨损率低, 摩擦性能好, 适合作为飞机的刹车材料; 而以光滑层

热解炭为基体的 C/C 复合材料的磨损率较大, 摩擦系数低<sup>[2]</sup>. 因此, 控制和准确测量热解炭的织构显得尤为重要.

Bokros<sup>[3]</sup> 和 Pierson<sup>[4]</sup> 根据热解炭正交偏光下形貌特征将其分为三种典型结构: 各向同性 (Isotropic: ISO), 没有十字消光, 光学活性很弱; 光滑层 (Smooth laminar: SL), 光学活性较强, 表面光滑, 具有明确的十字消光, 并且有环形裂纹存在; 粗糙层 (Rough laminar: RL), 光学活性最强, 表面粗糙, 具有许多不规则十字消光, 没有环形裂纹. 到目

收稿日期: 2007-02-06, 收到修改稿日期: 2007-04-08

基金项目: 国家杰出青年基金 (50225210); 国家自然科学基金 (50372050)

作者简介: 徐国忠 (1973-), 男, 博士研究生. 通讯联系人: 李贺军, 教授. E-mail: lihejun@nwpu.edu.cn

前为止, 这种定性的区分热解炭的方法仍然被广泛应用. 1972 年, Diefendorf 和 Tokarsky<sup>[4]</sup> 定义了消光角 ( $A_e$ ) 的概念. Douppel<sup>[5]</sup> 以消光角  $A_e$  为指标将热解炭分为四类: ISO( $A_e < 4^\circ$ ); DL( $4^\circ \leq A_e < 12^\circ$ ); SL( $12^\circ \leq A_e < (18^\circ)$ ); RL( $A_e \geq 18^\circ$ ). 其中, DL(dark laminar) 作为 ISO 和 SL 之间的过渡结构而被引入. 消光角的引入使得描述热解炭织构的连续变化成为可能. 但由于偏光显微镜的分辨率有限, 因此, 要想从纳米尺度了解他们的精细结构, 必须借助 HRTEM. 通过 HRTEM 可以观察 (002) 面沿纤维表面的择优取向度, 热解炭与纤维以及不同织构间的界面结合情况以及晶格条纹的取向. Bourrat<sup>[6]</sup> 结合选区衍射定量测量不同织构的热解炭取向角 ( $OA$ ), 规定  $OA < 50^\circ$  为粗糙层,  $50^\circ \leq OA < 80^\circ$  为光滑层,  $80^\circ \leq OA < 180^\circ$  为暗层,  $OA = 180^\circ$  为各向同性.

不同尺度下的表征方法都具有各自的优势, 为了准确而全面地研究 C/C 复合材料织构, 本工作采用 PLM 和 HRTEM 从微米到纳米尺度对 C/C 复合材料织构进行分析, 旨在对 C/C 复合材料制备工艺参数调整提供指导, 为进行材料性能预测提供依据.

## 2 实验

### 2.1 C/C 复合材料的化学气相渗透

利用改进的等温化学气相沉积 (ICVI) 技术<sup>[7]</sup>, 在常压下, 在 125h 内沉积了具有混合织构的 C/C 复合材料, 具体渗透步骤见文献 [7].

### 2.2 C/C 复合材料的结构表征

#### 2.2.1 偏光显微镜 (PLM) 表征

试样切割如图 1 所示. 在一个方形的试样上利用超声波刀切下  $\phi 3\text{mm} \times 5\text{mm}$  的圆柱, 制成金相试样, 用作 PLM 观察, 并测定消光角以及不同织构层的厚度. 消光角的检测原理及步骤见文献 [8].

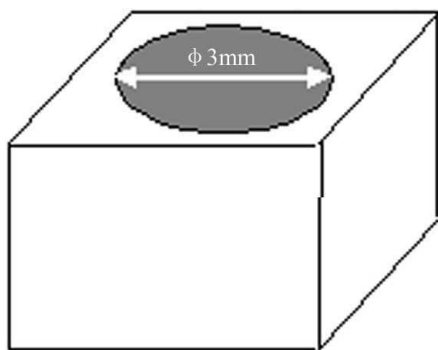


图 1 试样切割示意图

Fig. 1 The scheme of samples segment

### 2.2.2 C/C 复合材料精细结构的 TEM 表征

将 PLM 观察后的试样, 利用金刚石切片机, 从抛光面上切下  $200\mu\text{m}$  的薄片, 制成透射电镜试样, 制样步骤见文献 [9]. 用 JEL 3010 HRTEM 分析复合材料基体的精细结构, 并对其作 SAED 分析, 采用自主开发的图像处理软件测定取向角.

## 3 结果和讨论

### 3.1 偏光显微镜分析

试样在偏振光下的织构如图 2 所示, 热解炭基

表 1 不同织构热解炭对应的消光角及厚度  
Table 1 The values of extinction angle and thickness corresponding to different textured-pyrocarbon

The number of layers from fiber to exterior	Values	
	Extinction angle /( $^\circ$ )	Thickness / $5\mu\text{m}$
1	15	1
2	21	8
3	8	1

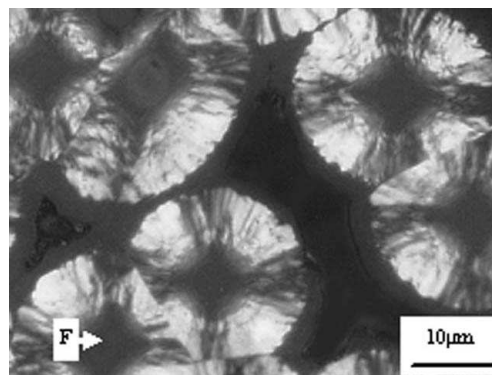


图 2 热解炭的偏光照片

Fig. 2 The polarized light micrograph of pyrocarbon

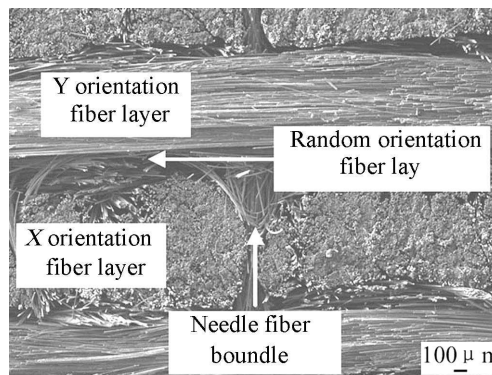


图 3 2D 针刺碳纤维毡的截面结构

Fig. 3 The architecture of the segment of the 2D needle puncture fiber felt

体的消光角和各层的厚度见表 1. 从图 2 及表 1 中的数据可以看出, 试样具有 3 层不同形貌的热解炭, 根据他们形貌特征和消光角的数值断定: 由纤维向外具有不同反射率的环形带状的热解炭分别为光滑层、粗糙层和暗层.

关于热解炭形成的机理, 目前普遍公认的模式为粒子 - 填充物模型 (particle-filler)<sup>[10]</sup>, 该模型认为: 当气相组成中的芳香大分子 (指苯、萘、蒽等环数较多的芳香族分子 - Particle) 与脂肪小分子 (主要指乙炔 - filler) 的分子数之比达到某一较佳比值范

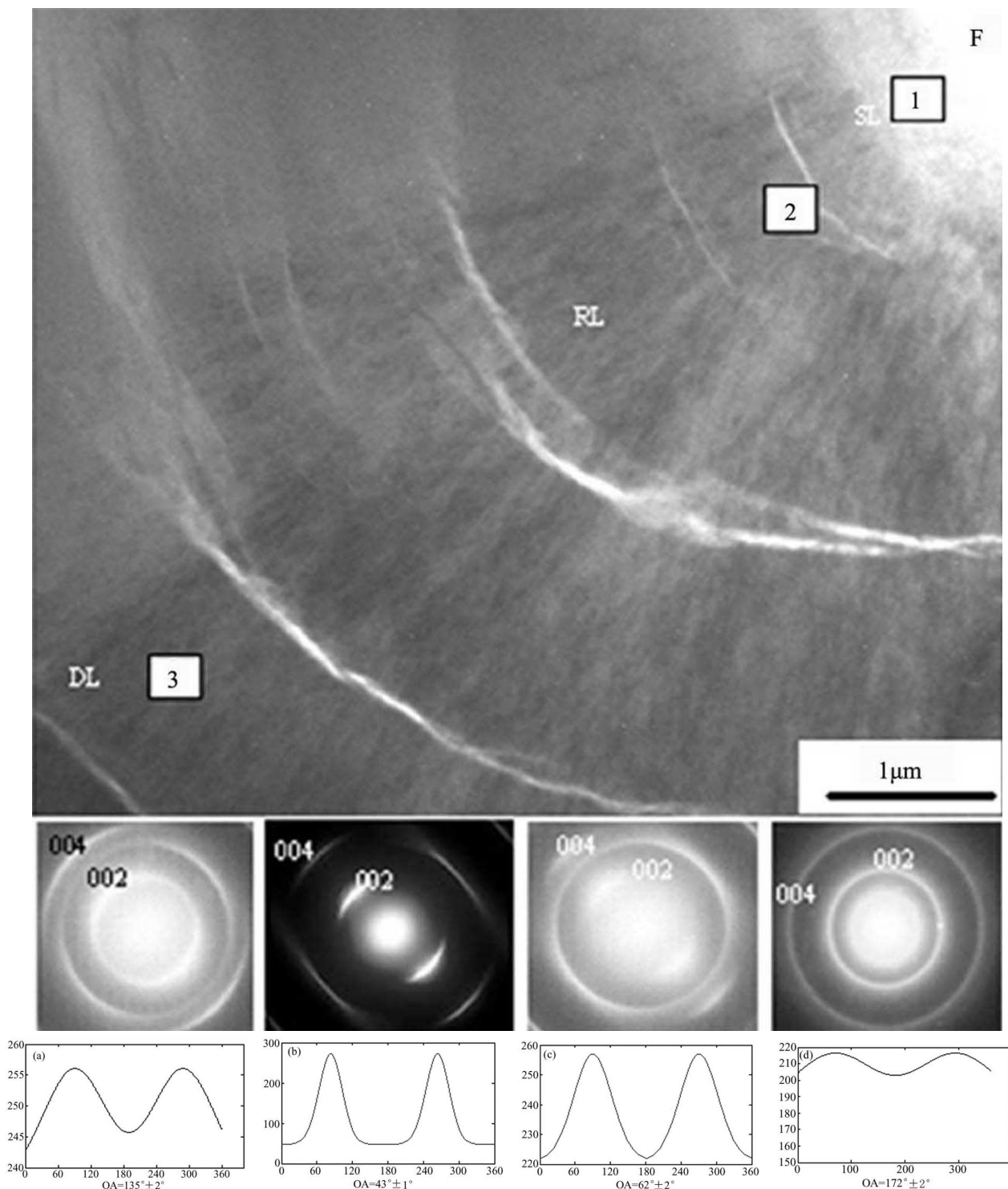


图 4 试样低倍 TEM 形貌和相应织构的衍射环及取向角

Fig. 4 TEM images of the sample, the corresponding SAED diffraction pattern and OA value

(a) DL; (b) RL; (c) SL; (d) Fiber

围时, 形成高织构的粗糙层热解炭, 如果芳香大分子或脂肪小分子过量就生成较低织构的光滑层或暗层热解炭. 2D 针刺炭毡结构比较复杂 (见图 3), 因此, 其孔隙也比较复杂, 可以分为束内孔、束间孔和层间孔. 并且随着致密化的进行, 孔隙的内表面积和孔的体积的比值 ( $A_s/V_r$ ) 呈现先增大, 后略有减小, 再明显增大的变化趋势<sup>[11]</sup>. 不同织构热解炭的形成可能是沉积过程中气相平衡状态不断变化的结果. 试样的内层分为较低织构的光滑层, 原因是: 在致密化初期, 预制体的  $A_s/V_r$  值较小, 有利于前驱体热解反应的充分进行<sup>[12,13]</sup>, 导致反应混合气体中大分子过量, 因此, 在纤维周围先生成一层光滑层热解炭. 随着致密化的进行, 预制体的  $A_s/V_r$  逐渐增大, 导致试样的气相组成中的芳香大分子与脂肪小分子的比值可能处于生成高织构的粗糙层的范围, 因此生成粗糙层. 到致密化末期, 扩散控制严重, 试样的表面有结壳现象, 此时, 气体的扩散方式由 Fick 扩散变为 Knusen 扩散, 扩散到预制体内部的气体量很少, 并且分子体积很小, 而此时纤维层间定向纤维层内的未被热解炭添满的空隙较多, 比表面积较大, 导致气固表面反应很快, 因此, 这些少量的小分子在没有充分热解的情况下沉积在粗糙层表面, 形成低织构热解炭 (即暗层).

### 3.2 热解炭结构的 TEM 研究

为全面解释不同织构热解炭的结构差别, 采用 HRTEM 从微米尺度和纳米尺度研究试样的结构. 图 4 是试样在垂直于纤维方向的低倍 TEM 照片, 沿纤维中心由内向外依次做选区电子衍射 (SAED), 衍射的光圈直径为 110nm. 利用自行编制的程序采集 002 衍射弧的方位角光强数据, 基于最小二乘法用高斯函数对这些数据点进行拟合, 高斯曲线的半峰高宽度 (FWHM) 对应的角度值即为取向角 (OA)<sup>[6]</sup>. 对应不同织构的衍射花样和测量的 OA 值分别见图 4(a)~4(d). 根据取向角的大小和热解炭的分类准则可以判断由纤维向外热解炭依次为光滑层、粗糙层和暗层, 与偏光显微镜下得到的结论一致. 为了进一步研究不同织构热解炭以及他们的界面的精细结构, 在高倍下将 1、2 和 3 三个区域放大, 得到各层热解炭及界面的高分辨晶格条纹图像. 图 5 为试样中纤维、光滑层以及二者之间的晶格像, 纤维的晶格条呈卷曲状, 随机定向. 光滑层的晶格条纹具有固定的取向, 但不是很平行, 有一定的曲度, 属于短程有序, 长程无序. 界面区的晶格条纹的定向程度介于纤维与光滑层的

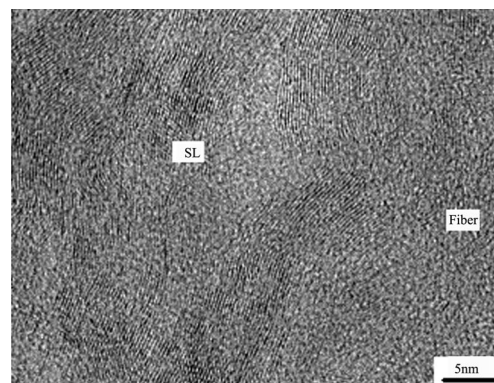


图 5 光滑层、纤维以及二者之间的界面区的晶格像  
Fig. 5 Lattice fringe image of SL and fiber, and the interface region between SL and fiber

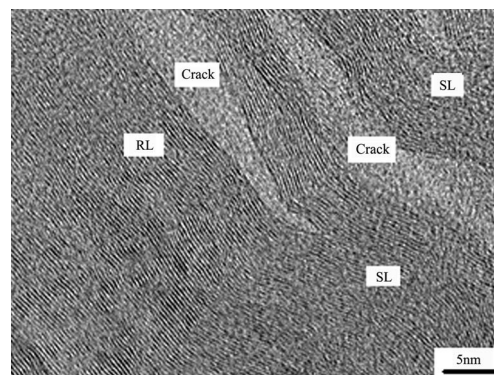


图 6 粗糙层、光滑层以及二者之间的界面区的晶格像  
Fig. 6 Lattice fringes image of RL and SL, and the interface region between RL and SL

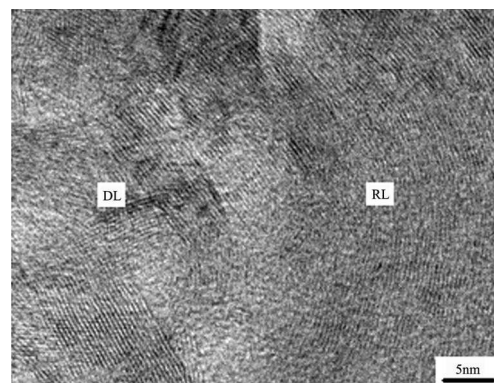


图 7 粗糙层、暗层以及二者之间的界面区的晶格像  
Fig. 7 Lattice fringe image of RL and DL, and the interface region between DL and RL

晶格条纹之间, 而且界面没有微裂纹存在, 说明光滑层基体与纤维的结合很好. 图 6 为粗糙层、光滑层以及二者之间的界面区的晶格像. 粗糙层的晶格条纹平行定向程度高, 短程和长程有序度均很高, 并且在粗糙层中有微裂纹存在, 它们平行于石墨烯层, 而且裂纹扩展到界面就停止, 或以桥连的形式继续扩展. 这些微裂纹可能在形成热解炭时形成, 也可能是制样时导致的. 图 7 为暗层、粗糙

层以及二者之间的界面区的晶格像, 暗层的晶格条纹的取向比纤维的好, 晶格条纹也有轻微的卷曲现象, 界面也没有裂纹存在.

#### 4 结论

1. 不同织构的热解炭基体在 PLM 下的反射率不同, 十字消光现象有明显的区别, 可以定性分类不同类型的热解炭. 通过消光角的测定, 可以定量描述热解炭织构的连续变化.

2. 热解炭的 HRTEM 分析发现, 不同织构热解炭之间以及基体与纤维之间的结合很好, 粗糙层中有微裂纹存在. 不同织构的晶格条纹有明显的区别, 粗糙层的晶格条纹很直而且平行度很高, 近程和远程有序度均很高; 光滑层的晶格条纹近程有序度高, 远程有序度差; 纤维和暗层的晶格条纹紊乱, 呈现卷曲状.

#### 参考文献

- [1] Gmuellali M, Oberacker R, Hoffmann M J. *Carbon*, 2005, **43** (9): 1954–1960.
- [2] 李江鸿, 熊 翔, 巩前明, 等. 中国有色金属学报 (The Chinese Journal of Nonferrous Metals), 2005, **15** (3): 446–451.
- [3] Bokros J C. In: Walker PL, editor, Chemistry and physics of carbon, vol. 5, New York: Dekker, 1969. 1–118.
- [4] Pierson H O, Lieberman M L. *Carbon*, 1975, **13** (3): 159–66.
- [5] Duppel P, Bourrat X, Pailler R. *Carbon*, 1995, **33** (9): 1193–1204.
- [6] Bourrat X, Trouvat B, Linmoussin G, et al. *J. Mater. Res.*, 2000, **15** (1): 92–101.
- [7] 徐国忠, 李贺军, 白瑞成, 等 (XU Guo-Zhong, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2006, **21** (6): 1385–1389.
- [8] Jacques S, Guette A, Bourrat X, et al. *Carbon*, 1996, **34** (9): 1599–1561.
- [9] Bourrat X, Alrivie M, Michaux A. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, **25** (6): 809–815.
- [10] Dong G L, Hüttinger K J. *Carbon*, 2002, **40** (14): 2515–2528.
- [11] Zhang W G, Hüttinger K J. *Carbon*, 2003, **41** (12): 2325–2337.
- [12] Zhang W G, Hüttinger K J. *Journal of Materials Science*, 2001, **36** (14): 3503–3510.
- [13] Zhang W G, Hüttinger K J. *New Carbon Materials*, 2006, **21** (2): 185–192.