

热梯度 CVI 制备大尺寸 C/C 复合材料的致密化行为

李艳^{1,2}, 崔红², 张华坤², 嵇阿琳², 介玉洁²

(1. 西北工业大学 材料学院, 西安 710072; 2. 西安航天复合材料研究所, 西安 710025)

摘要: 以整体毡为纤维增强体, 采用外壁恒温控温和内壁恒温控温两种方式, 通过热梯度化学气相渗透(TG-CVI)工艺研究了大尺寸 C/C 复合材料的致密化行为。结果表明, 外壁恒温控温方式制备的试样密度仅为 0.64 g/cm³, 呈现出两边高中间低的特点, 热解碳结构为粗糙层与光滑层相结合。而内壁恒温控温方式制备的试样密度达到 0.98 g/cm³, 致密效率相比提高了 73.79%, 热解碳结构为具有优异性能的粗糙层结构, 试样内部密度分布均匀。通过与外壁恒温控温相比, 内壁恒温控温方式具有较高的温度和合适的温度梯度, 致密化行为符合理想致密化模型, 能够实现大尺寸 C/C 复合材料由内至外的正向密度增长, 致密均匀, 致密效率高, 且碳结构优异。

关键词: 大尺寸 C/C 复合材料; 热梯度化学气相渗透; 致密效率

中图分类号: TB332 文献标识码: A

Densification Behavior of Thermal Gradient CVI of Large-scale C/C Composites

LI Yan^{1,2}, CUI Hong², ZHANG Hua-Kun², JI A-Lin², JIE Yu-Jie²

(1. School of Materials Science, Northwestern Polytechnic University, Xi'an 710072, China; 2. Xi'an Aerospace Composites Research Institute, Xi'an 710025, China)

Abstract: Using integral carbon felt as reinforced perform, large-scale C/C composites were prepared by thermal gradient-chemical vapor infiltration (TG-CVI) with two temperature controlling ways, namely keeping constant temperature of the inner wall or outer wall of the samples. The results indicated that, for keeping constant temperature of the outer wall, the composite density was merely 0.64 g/cm³, showing high-low-high distribution across the wall. Meanwhile, its structure comprised rough laminar and smooth laminar. For keeping constant temperature of the inner wall, the density of the sample showed evenly distribution across the wall and increased to 0.98 g/cm³, and densification efficiency was 73.79%, higher than that of the former. Under this temperature controlling way, the composite comprised only rough laminar carbon with superior properties. Compared to the outer wall temperature controlling, the composite prepared by the inner wall temperature controlling, needed higher temperature and more appropriate temperature gradient during densification, which was consistent well with the ideal densification model. Moreover, the inner wall temperature controlling way enabled the large-scale C/C composite densification from inner side to outside wall, and achieved uniform density distribution, high densification efficiency and excellent microstructure.

Key words: large-scale C/C composite; thermal gradient-chemical vapor infiltration; densification efficiency

化学气相渗透(chemical vapor infiltration, CVI) 工艺具有不损伤纤维、基体炭纯度高、工艺设备简

收稿日期: 2014-06-04; 收到修改稿日期: 2014-07-30

基金项目: 总装预研基金项目(9140A28011012ht43325); 国防基础科研项目(C0320110006)

The GAD's Pre-research Projects Foundation(9140A28011012ht43325); The National Defence Foundational Research of China(C0320110006)

作者简介: 李艳(1980-), 女, 博士研究生, 高级工程师. E-mail: icering604@126.com

通讯作者: 崔红, 研究员. E-mail: cuih1969@126.com

单等特点,是C/C复合材料制备的一项重要技术^[1]。采用这一技术生产的C/C复合材料具有一些其它工艺无法实现的优点,如高的抗烧蚀性、高的抗氧化性、高的摩擦系数等^[2-4]。其机理是将多孔纤维预制体放入高温设备中,在800~1200℃的高温下,通入碳源气体,如丙烯、甲烷等,这些反应气体在基体的孔隙中发生一系列复杂的物理和化学反应,最终变成热解碳沉积在预制体的空隙中。在诸多CVI工艺中,热梯度化学气相渗透工艺(TG-CVI)已经成功地实现了工程化应用,也适合制备中空圆筒形复合材料,且工艺周期短,致密效率高。TG-CVI工艺是沿预制体径向形成较大的温度梯度,热区的预制体首先致密,致密部分由于热导率的提高使主沉积区逐渐向较低温度区域推移,并最终完成预制体的致密过程。但CVI过程极其复杂,受气相热分解、气相均相反应动力学、非均相化学反应动力学等因素的影响^[5-6],涉及包括温度、压力、前驱体种类、滞留时间、预制体表面积/体积比等多重具体因素^[7-9]。不过目前的研究对象仅限于小尺寸试样在CVI工艺下的致密化行为,对大尺寸C/C复合材料(外径 ≥ 350 mm,壁厚 ≥ 120 mm,高度 ≥ 50 mm)CVI工艺下的致密化行为研究较少。

CVI要解决的核心问题有两个,一个是致密化速率与效率,即如何在尽可能短的时间内获得高密度且密度分布均匀的C/C复合材料;另一个是得到的基体碳(热解碳或CVI碳)的结构问题,即必须得到综合性能最佳且均匀分布的基体碳。要在大尺寸C/C复合材料上同时解决这两个核心问题比较困难。大多数情况下,大尺寸C/C复合材料致密效率较低,且由于热解碳的生成速率远比预制体的致密速率高得多,致密易发生在靠近表面的地方,造成表面结壳,在内部容易形成低密区。因此,研究大尺寸C/C复合材料的致密化行为变得尤为紧迫。

本研究采用两种不同的温度控制方式,在材料内部建立了两种不同的温度变化,对比了两种温度变化下大尺寸C/C复合材料的致密化行为,以此探讨两种控温方式对材料致密效率、微观结构及密度均匀性影响的机理。

1 实验方法

1.1 控温方式

预制体内部合适的温度是TG-CVI有效致密的前提。控制预制体内壁温度不变和控制预制体的外壁温度不变在产品内部会形成不同的温度变化。本实验选用控制预制体内壁温度不变(内壁恒温控温)

和控制预制体外壁温度不变(外壁恒温控温)两种不同的控温方式,具体控制方法见图1。纤维增强预制体同轴套在发热体外,靠近发热体的内壁温度为 T_0 ,远离发热体的外壁温度为 T_1 。A试样热电偶测温端位于试样外壁,调控温控仪控制 T_1 不变,见图1(a)。B试样热电偶测温端位于试样内壁,调控温控仪控制 T_0 不变,见图1(b)。

1.2 试样制备

以针刺整体毡为纤维增强体,其外径 $\phi 380$ mm、内径 $\phi 120$ mm、高度50 mm。经高温处理后密度为 0.18 g/cm^3 。采用TG-CVI工艺进行致密化处理,纤维增强体的装炉方式具体见文献[10]。原料气体从预制体外表面流过,控制气体压力范围为5~6 kPa,碳源前驱体为丙烯,稀释气体为氮气,两者比例为1:1,控制 T_0 为1100℃, T_1 为750℃。总致密化时间为600 h。

1.3 微观结构观察

用环氧树脂及固化剂对试样进行包埋、固化,然后经粗磨、细磨、抛光后置于AXIO SKOP-40A POL型偏光显微镜下观察热解碳的分布特点和结构特征。用JEOL JSM-6460LV型扫描电镜观察材料的微观形态。

1.4 密度及密度均匀性分析

每100 h测试计算试样的密度,密度通过质量与体积比计算。

通过2 MeV直线加速工业CT机检测两种试样内部的密度分布,检测方式为:沿径向在1/2高度

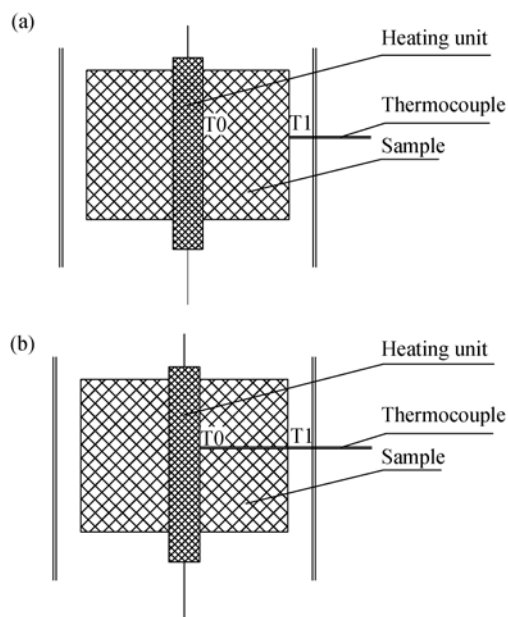


图1 控温方式示意图

Fig. 1 Schematic diagram of outerwall (a) and innerwall (b) temperature controlling ways of the sample A and B, respectively

处进行CT切层扫描,绘出剖面图和密度曲线图。

2 结果与讨论

2.1 致密效率对比

图2为A、B两种试样密度与致密化时间的关系对比图。可以看出,经过600 h的TG-CVI后,A、B试样密度分别为 0.64 g/cm^3 和 0.98 g/cm^3 。通过计算,A试样的总致密效率为 $7.67 \times 10^{-4} \text{ g/(cm}^3 \cdot \text{h)}$,B试样的总致密效率为 $13.33 \times 10^{-4} \text{ g/(cm}^3 \cdot \text{h)}$,总致密效率提高了73.79%。内壁恒温控温制备的试样具有较高的密度。

由图2还可以看出,致密化前100 h,两者的致密效率基本相当,但100 h后,B试样的致密效率缓慢提高。100 h前,由于两种试样均具有较高的孔隙率,致密效率区别不大,100 h后,致密效率表现出明显不同。分析原因:温度是TG-CVI工艺最关键的参数,温度决定着碳氢化合物气体的分解及沉积速度,影响热解碳的结构和材料的致密效率^[2]。为了了解两种试样内部的温度变化,在试样的内壁、中部以及外壁设置了三支热电偶,测试了致密化过程中试样内部的温度变化,结果见图3。

由图3可见,如同文献报道^[11],A、B两种试样随着致密化过程的进行,内、外温差逐渐减小。一般在致密化起始阶段,C/C喉衬预制体具有良好的绝热性能,在预制体中会形成较大的温度梯度,随着时间的延长,预制体逐渐被致密化,形成较为致密的C/C复合材料,其导热系数也随之增大,因而预制体内外壁的温差逐渐缩小,当预制体完全致密后,温差降至最小。图3显示,初始状态时,A、B两种试样温度梯度分布相同,内壁均为 1100°C ,外壁均为 750°C ,内、外壁温差较大。100 h后,两

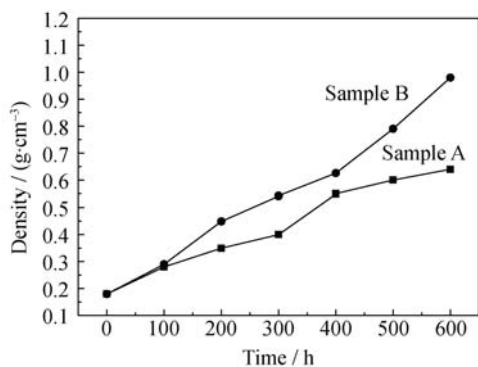


图2 A、B试样密度与时间的关系对比图

Fig. 2 Densities of samples prepared under out (A) and inner (B) wall temperature controlling at different densification time

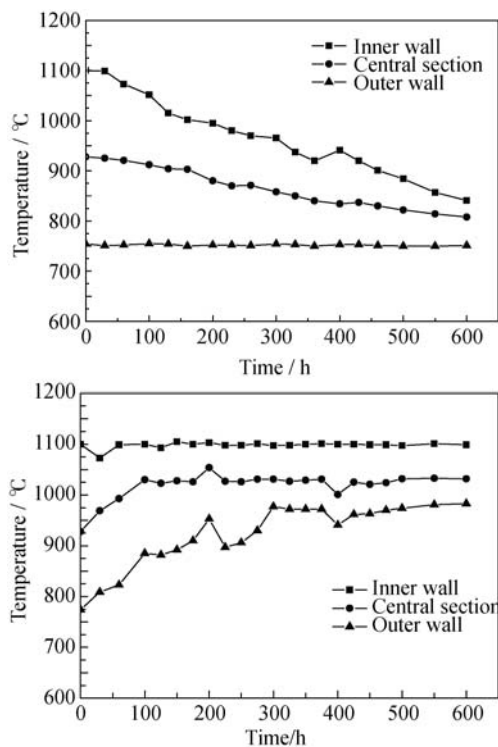


图3 A、B试样不同位置温度随致密化时间变化关系图

Fig. 3 Temperature changes of samples prepared under out (A) and inner (B) wall temperature controlling at different densification time

种试样内部温度表现出明显不同的变化。A试样的温度变化范围为 $750 \sim 1050^\circ\text{C}$ 。B试样的温度变化范围为 $900 \sim 1100^\circ\text{C}$,可见B试样内部温度高于A试样。根据阿伦尼乌斯公式,温度与热解碳的生成速率成正比,因此,较高的温度是B试样致密效率高的主要原因。

2.2 微观结构对比

由SEM观测得到的碳层可在一定程度上反映材料的致密程度,可定性显示试样密度及分布。采用SEM观察两种试样在恒温600 h后内壁、中部、外壁的热解碳微观形貌(图4)显示,A试样内、外壁较致密,孔隙较少,热解碳层的厚度为 $10 \mu\text{m}$ 左右,而中部热解碳层较薄,仅为 $3 \sim 5 \mu\text{m}$ 。B试样内壁、中部及外壁碳层厚度逐渐变薄,说明致密是从内向外进行,继续致密可获得密度分布较为均匀的材料。

按文献^[12]报道,根据热解碳在偏光显微镜下明显不同的光学效果可以将热解碳的结构大致分为3类,各向同性(isotropic, ISO, $A_e < 4^\circ$),暗层(dark laminar, DL, $4^\circ \leq A_e < 12^\circ$),光滑层(smooth laminar, SL, $12^\circ \leq A_e < 18^\circ$)和粗糙层(RL, $A_e \geq 18^\circ$)。本研究两种试样的内壁、中部以及外壁的热解碳结构(图5)显示存在差异。A试样热解碳结构为光滑层和粗糙层相结合,B试样为单纯的粗糙层结构。粗糙层结构的热解碳更有利于试样性能,尤其是烧蚀性能的提高^[13]。

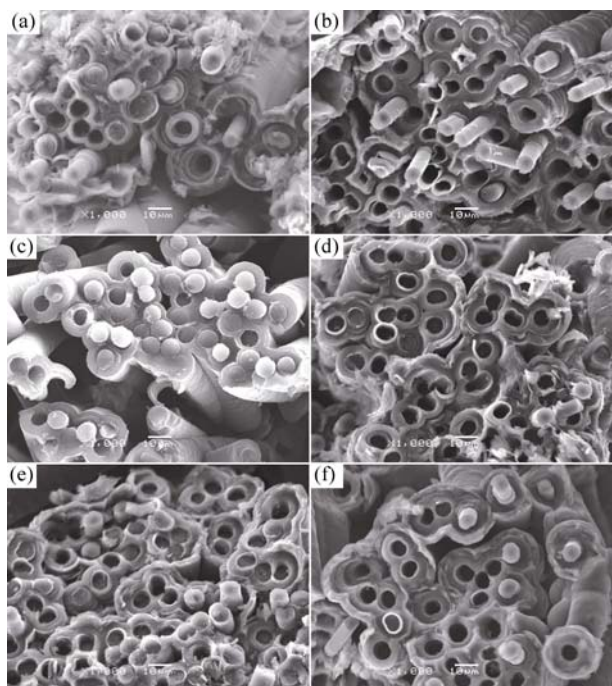


图 4 恒温 600 h 后 A、B 试样不同位置 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of sample A and B at different positions after densification for 600 h

(a, c and e): Inner wall, central section and outer wall of sample A, respectively, under outer wall temperature controlling; (b, d and f): Inner wall, central section and outer wall of sample B under inner wall temperature controlling

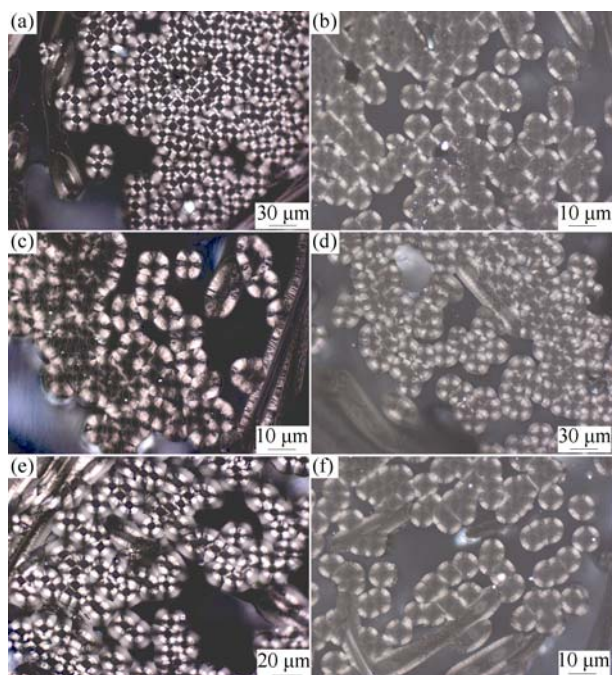


图 5 A、B 试样不同部位热解碳偏光显微照片

Fig. 5 PLM of pyrocarbon of samples A and B at different positions

(a, c and e): Inner wall, central section and outer wall of sample A, respectively, under outer wall temperature controlling, and Ae values were 16°-18°; 16°-18° and 18°-20°, respectively. (b, d and f): Inner wall, central section and outer wall of sample B, respectively, under inner wall temperature controlling, and all Ae values were 18°-20°

2.3 密度均匀性分析

密度均匀性表现了材料内部的沉积质量,其均匀性好坏直接影响材料的烧蚀质量。工业 CT 技术可给出产品某个断层的质量信息,进而通过灰度曲线直观描绘出该断层的密度分布情况。利用 2 MeV 直线加速器工业 CT 对不同工艺条件下试样的密度分布进行快速无损定量检测,得到不同沉积时间后 A、B 两种试样壁厚从内至外的密度曲线(图 6、7)。可以看出, A 试样致密化 300 h 后,致密化在整个壁厚上都有发生,600 h 后,靠近内、外壁热解碳较多,而中间热解碳较少,曲线呈现出两边高中间低的趋势。而 B 试样 300 h 后,致密化仅发生在内壁至 1/2 壁厚处,1/2 壁厚至外壁则无热解碳。600 h 后,在试样壁厚上均匀地布满了热解碳。图 6、7 说明温度控制方式改变了大尺寸 C/C 复合材料的致密化行为,内壁恒温控温更有利于密度从内至外正向增长。

TG-CVI 工艺理想的致密化模型为^[14-15]: 碳源气体从预制体的低温外表面流入,通过扩散传质到达高温区裂解。随着致密过程的进行,在预制体的径向从内至外会形成三个区域,分别是致密 I 区、沉积 II 区和多孔 III 区。其中,致密 I 区靠近石墨发热体,为致密区,已完成致密;沉积 II 区处于材料内部,为沉积带,是碳源气体热解沉积主要发生的区域;多孔 III 区靠近材料外壁,温度低于分解温度,碳源气体不沉积,称为多孔区。在此致密化模型下,即使是尺寸试样,也可达到由内至外的正向密度增长。

为了进一步了解两种试样的致密化行为,采用 CT 技术检测了两组试样 600 h 后 1/2 高度处的径向剖面图,见图 8。从图 8(a)可以看出, A 试样的致密 I 区位于试样的两侧,沉积 II 区位于试样的内部,没有发现多孔 III 区,致密化行为显然与理想模型不同,说明 A 试样碳源气体的热解反应在试样的整个壁厚上均有发生,随沉积过程的进行,材料密度逐渐增加,孔隙度减小,前驱体扩散的阻力增大,扩散系数减少,致使扩散进入材料内部的碳源气体越来越少,沉积主要发生在试样的两侧。这样一方面高浓度的沉积单元在材料表面形核长大,堆积在材料表面,过早结壳封孔,因而材料中间部位的热解碳生长缓慢,仅在材料表面明显生长,导致材料表面热解碳的厚度大于中部热解碳的厚度,形成中间低两边高的密度分布;另一方面会导致试样内、外侧气体浓度升高,气相形核增多,生成大量炭黑。此种致密化方式使得材料后期致密化速度较低,难以达到较高的密度^[16]。

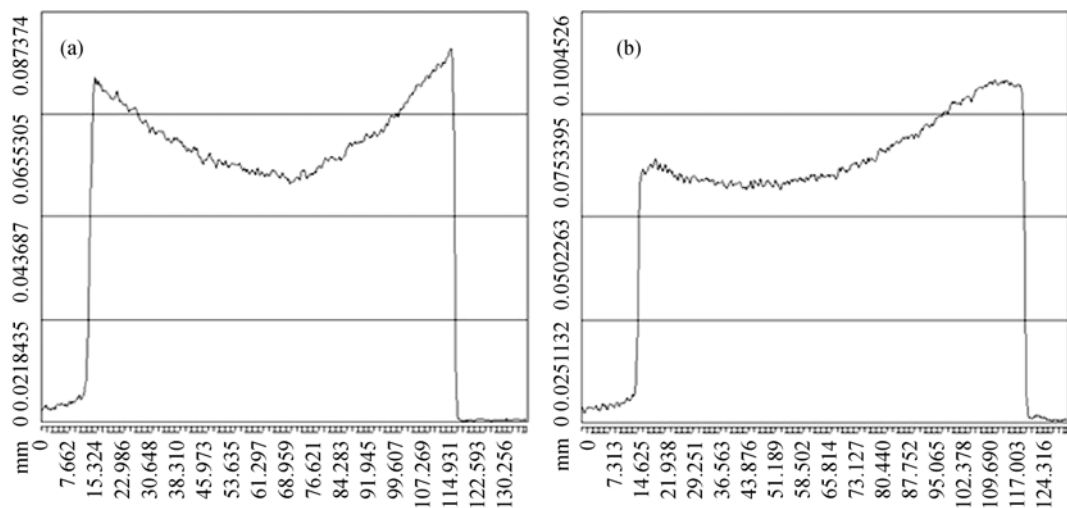


图 6 不同致密时间后 A 试样在恒温致密化 300 h(a)和 600 h(b)时的 CT 曲线图

Fig. 6 CT curves of sample A under outer wall temperature controlling after densification for 300 h (a) and 600 h (b)

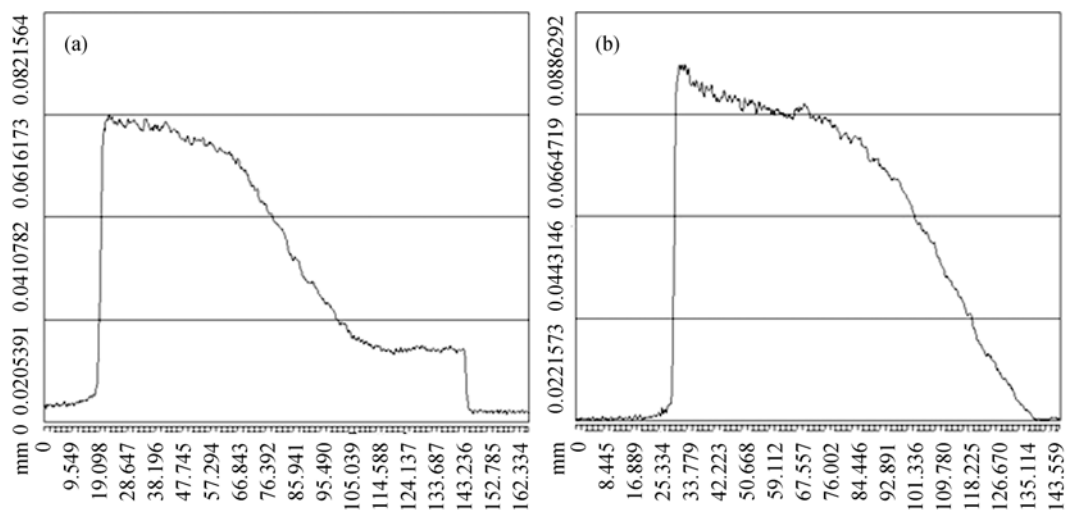


图 7 不同致密时间后 B 试样在恒温致密化 300 h(a)和 600 h(b)的 CT 曲线图

Fig. 7 CT curves of sample B under inner wall temperature controlling after densification for 300 h (a) and 600 h (b)

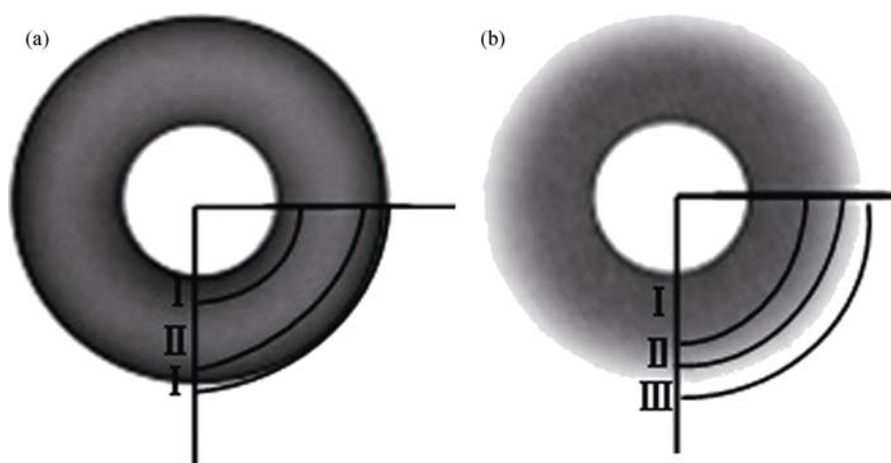


图 8 两种试样沉积 600 h 后 CT 剖面图

Fig. 8 CT images on cross section of samples under out wall (a) and inner wall (b) temperature controlling after densification for 600 h

由图 8(b)可以看出, B 试样沉积过程中致密 I 区、沉积 II 区和多孔 III 区界限分明, 热解沉积反应优先发生在温度较高的沉积区, 其余位置较少有沉积, 说明 B 试样内部温度梯度合适, 致密化过程符合理想的致密化模型。从微观上看, 热解碳的化学气相沉积本质上是气-气均相反应(扩散控制)和在基底表面沉积热解碳的气-固多相反应(表面反应控制)。这两种反应的关系是相互竞争和此消彼长的关系。在 B 试样内部, 多孔 III 区主要是扩散反应, 发生热解碳气相成核反应较少, 气源扩散通道畅通, 较多的碳源前驱体扩散进入材料内部, 在沉积 II 区热解沉积, 进而形成从内至外的正向密度增长趋势。这种增密方式即使在沉积后期仍有较高的致密化速度, 并能够达到较高的密度和均匀的密度分布。

3 结论

1) 内壁恒温控温制备的试样具有较高的致密效率, 热解碳结构为具有优异性能的粗糙层结构, 试样内部密度分布均匀。而外壁恒温控温制备的试样致密效率低, 密度分布呈现出两边高中间低的特点, 热解碳结构为粗糙层与光滑层相结合。

2) 内壁恒温控温下试样内部的温度梯度合适, 致密化行为符合理想的 TG-CVI 工艺致密化模型, 因而能够真正实现 C/C 复合材料的整体致密, 致密效率高。这种工艺控制方式十分有利于大尺寸厚壁 C/C 复合材料的有效致密。

参考文献:

- [1] ZOU ZHI-QIANG, TANG ZHONG-HUA, XIONG JIE. The manufacturing of C/C composite brake disk by means of thermal gradient densification technique. *New Carbon Materials*, 2000, **15**(2): 22–27.
- [2] DELHAES P. Chemical vapor deposition and infiltration processes of carbon materials. *Carbon*, 2002, **40**: 641–657.
- [3] WANG JI-PING, QIAN JUN-MING, QIAO GUAN-JUN, *et al.* A rapid fabrication of composites by a thermal gradient chemical vapor infiltration method with vaporized kerosene as a precursor. *Materials Chemistry and Physics*, 2007, **101**: 7–11.
- [4] LI HE-JUN. Carbon/carbon composites. *New Carbon Materials*, 2001, **16**(2): 79–80.
- [5] ZHANG WEI-GANG, HU Z J, HÜTTINGRT K J. Chemical vapor infiltration of carbon fiber felt: optimization of densification and carbon microstructure. *Carbon*, 2002, **40**: 2529–2545.
- [6] HU Z.J, ZHANG WEI-GANG, HÜTTINGRT K J, *et al.* Influence of pressure, temperature and surface area/volume ratio on the texture of pyrolytic carbon deposited from methane. *Carbon*, 2003, **41**: 749–758.
- [7] PAUW V D, COLLIN A, SEND W, *et al.* Deposition rates during the early stages of pyrolytic carbon deposition in a hot-wall reactor and the development of texture. *Carbon*, 2006, **44**: 3091–3101.
- [8] HU ZI-JUN, HÜTTINGRT K J. Chemical vapor infiltration of carbon revised Part II: Experimental results. *Carbon*, 2001, **39**: 1023–1032.
- [9] ZHANG WEI-GANG, HÜTTINGRT K J. Densification of a 2D carbon fiber perform by isothermal, isobaric CVI: Kinetics and carbon microstructure. *Carbon*, 2003, **41**: 2325–2337.
- [10] WU XIAO-JUN, CHENG WEN, QIAO SHENG-RU, *et al.* Fast densification of thick-walled carbon/carbon composite tubes using electrically coupled chemical vapor infiltration. *Carbon*, 2013, **57**: 371–379.
- [11] SUN GUO-LING, LI HE-JUN, QI LE-HUA, *et al.* Analysis of unstable temperature field for thermal gradient CVI densification process of C/C composite. *Acta Metallurgica Sinica*, 2006, **42**(10): 1046–1050.
- [12] GUELLALI M, OBERACKER R, HOFFMANN M J, *et al.* Textures of pyrolytic carbon formed in the chemical vapor infiltration of capillaries. *Carbon*, 2003, **41**: 97–104.
- [13] YIN JIAN, ZHANG HONG-BO, XIONG XIANG, *et al.* Influence of microstructure of pyrocarbon on ablation performances of C/C composites. *Chinese Journal of Materials Research*, 2007, **21**(1): 10–14.
- [14] YAN GUI-SHEN, LI HE-JUN, ZHANG SHOU-YANG, *et al.* Densification mechanism of perform with thermal gradient CVI. *Acta Materialia Composita Silica*, 2003, **20**(2): 64–70.
- [15] DENG JING-YI, LIU WEN-CHUAN, DU HAI-FENG, *et al.* Control of the deposition temperature in thermal gradient CVI. *Carbon Techniques*, 1999(6): 22–24.
- [16] LI JIAN-LI, SU ZHE-AN, ZHANG MING-YU, *et al.* Mechanism of densification of C/C composites fabricated with high density perform. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26**(7): 711–714.