

## 高密度预制体制备炭/炭复合材料致密化研究

李建立, 苏哲安, 张明瑜, 杨鑫, 黄启忠

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

**摘要:** 采用高密度 3D 碳纤维预制体, 以丙烯作为碳源, 氮气作为载气, 利用自制的快速 CVI 炉制备了板形 C/C 复合材料. 详细分析了压差等工艺参数在 CVI 制备 C/C 复合材料过程中对“封孔”现象的影响, 采用扫描电镜(SEM)和正交偏光显微镜(PLM)对各阶段 C/C 材料的微观形貌特征作了详细研究, 分析了预制体在增密过程中密度的变化, 初步探讨了“封孔”形成的机理. 实验证明: 采用多阶段 CVI 工艺可明显改善板形 C/C 材料封孔现象, 初始密度为  $0.94\text{g/cm}^3$  的高密度预制体经过 250h 的增密, C/C 复合材料密度达到了  $1.82\text{g/cm}^3$ .

**关键词:** 炭/炭复合材料; 多阶段 CVI; 封孔; 增密; 高温热处理

中图分类号: TB332

文献标识码: A

## Mechanism of Densification of C/C Composites Fabricated with High Density Preform

LI Jian-Li, SU Zhe-An, ZHANG Ming-Yu, YANG Xin, HUANG Qi-Zhong

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

**Abstract:** With  $\text{C}_3\text{H}_6$  as the precursor,  $\text{N}_2$  as the carrier gas and high density 3D carbon fiber braided preform, the plate of C/C composites was fabricated by the fast CVI process. Influence of gradient pressure and other factors of process on the sealed pores in C/C composites were analyzed, and the morphologies were characterized by scanning electron microscope (SEM) and polarized light microscope (PLM) in detail. The formation mechanism of sealed pores and the transformation of density in high density preform in the densification process are simply analyzed. The experimental results show that the sealed pores can be reduced by multi-stage CVI process and the density of the C/C composite are improved from  $0.94\text{g/cm}^3$  to  $1.82\text{g/cm}^3$  after 250 h CVI process.

**Key words:** C/C composites; multi-stage CVI; sealed pores; densification; high temperature treatment

炭/炭复合材料(C/C)综合了碳纤维优良的力学性能和炭质材料的高温性能, 在火箭发动机喷管、喉衬等部件具有无以伦比的优越性<sup>[1]</sup>. 高纤维含量板形 C/C 复合材料作为航空航天领域主要功能件和结构件<sup>[2]</sup>, 多用于国防军工领域, 因此关于高密度 C/C 复合材料报道较少. 研究多针对于纤维体积分数低于 50% 的碳纤维预制体制备的 C/C 复合材料<sup>[3-6]</sup>. 对于纤维体积分数为 50% 以上高密度 3D 预制体制备板型 C/C 复合材料研究很少, 此外, 复合材料三维编织结构出现的时间不长, 关于其致密化的研究

仍需进一步完善. 因此, 为了能使高纤维含量 3D C/C 更好地为国防科技服务, 应对高密度 3D 碳纤维编织体制备 C/C 复合材料的致密化过程进行深入研究.

本工作针对压差法制备高密度板形 C/C 复合材料增密过程, 结合一次沉积和多阶段沉积工艺中预制体外部和内部孔隙通道形貌的变化, 讨论“封孔”的形成过程, 揭示影响 C/C “封孔”的因素. 通过采用多阶段 CVI 沉积工艺和高温热处理, 提高板形 C/C 复合材料 CVI 的增密效率. 同时, 对“封孔”

收稿日期: 2010-09-06; 收到修改稿日期: 2010-11-14

基金项目: 国家自然科学基金(50802115); 国家 973 计划(2011CB605801)

National Natural Science Foundation of China (50802115); 973 Program (2011CB605801)

作者简介: 李建立(1986-), 男, 硕士研究生. E-mail: leejunney@hotmail.com

通讯作者: 苏哲安, 博士. E-mail: suza@163.com

改善工艺作了初步探讨。

## 1 实验部分

实验设备采用自制快速 CVI 炉, 所用设备简图见图 1. 实验所用碳纤维预制体为 12K-PAN 基 3D 碳纤维编织体. 初始密度为  $0.94\text{g/cm}^3$ , 尺寸为  $335\text{mm}\times 280\text{mm}\times 20\text{mm}$ .

沉积工艺: 前驱气体为  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{N}_2$  为载气, 沉积温度  $900\sim 1100^\circ\text{C}$ , 丙烯流量:  $1.3\sim 5\text{L/min}$ , 氮气:  $1\sim 6\text{L/min}$ . 一次沉积工艺: 在相同条件下, 不间断沉积 250h. 多阶段沉积工艺中先沉积 50h, 进行机械加工和  $2000\sim 2300^\circ\text{C}$  石墨化处理, 每 50h 停炉石墨化处理后再继续沉积, 共沉积 250h.

采用正交偏光在 POLYVAR-MET 光学金相显微镜上 (PLM) 进行光学金相观察; 利用 JEOL-6700F 型场发射扫描电子显微镜观察样品的微观结构形貌. 采用称重测量体积法测量样品密度.

## 2 结果与讨论

由于实验设备中压力表直接与反应器相通, 显示气流在预制体前端的压力为  $P_1$ ,  $P_2$  为气体经过预制体反应后的压力. 观察一定时间下反应区前后端压力的变化  $\Delta P$ : ( $\Delta P = P_1 - P_2$ ), 可以间接反映反应器中样品致密化以及封孔情况. 图 2 为 CVI 50h 过程中, 不同  $\text{C}_3\text{H}_6$  与  $\text{N}_2$  流量比对  $\Delta P$  的影响. 在  $990^\circ\text{C}$  时, 当  $\text{C}_3\text{H}_6$  与  $\text{N}_2$  流量比过低时,  $\Delta P$  变化不明显, 说明  $\text{C}_3\text{H}_6$  浓度过低, 虽然不会引起过早封孔, 但是沉积速率很低, 影响 C/C 复合材料的制备效率. 通过调节温度和  $\text{C}_3\text{H}_6$  与  $\text{N}_2$  流量, 将  $\Delta P$  控制在一个较小的范围内, 孔道通畅, 可以持续沉积较长时间. 综合考虑 C/C 复合材料的致密效果和生产效率, 选取实验温度为  $990^\circ\text{C}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$  与  $\text{N}_2$  流量比为 4:3.

表 1 给出了不同密度预制体经过 50h CVI 工艺制备的 C/C 复合材料的密度, 随着预制体初始密度升高, 制备的 C/C 复合材料密度逐渐下降. 相对于低密度预制体, 通过一次 CVI 实现高密度预制体增密是比较困难的. 为进一步改善高密度预制体的增

密工艺, 本实验尝试用多阶段 CVI 工艺增密高密度预制体. 实验证明, 采用多阶段 CVI 制备工艺, 初始密度为  $0.94\text{g/cm}^3$  的高密度预制体沉积 250h, C/C 复合材料密度可达到  $1.82\text{g/cm}^3$ .

图 3 分别表示了两种不同工艺下  $\Delta P$  值随时间

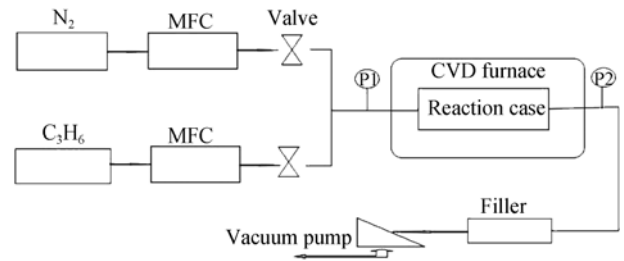


图 1 CVI 设备示意图

Fig. 1 Scheme of CVI system

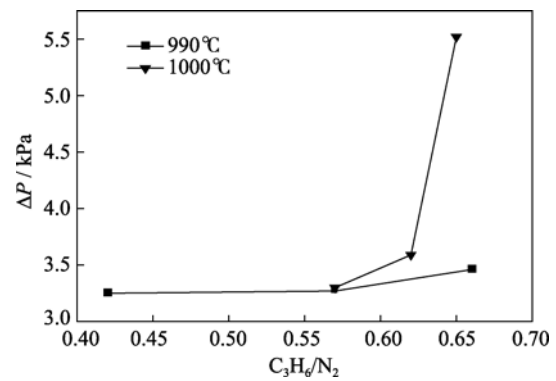


图 2 CVI 50h 不同  $\text{C}_3\text{H}_6/\text{N}_2$  下  $\Delta P$  值的变化

Fig. 2 Changes of  $\Delta P$  with different  $\text{C}_3\text{H}_6/\text{N}_2$  during 50h CVI processes

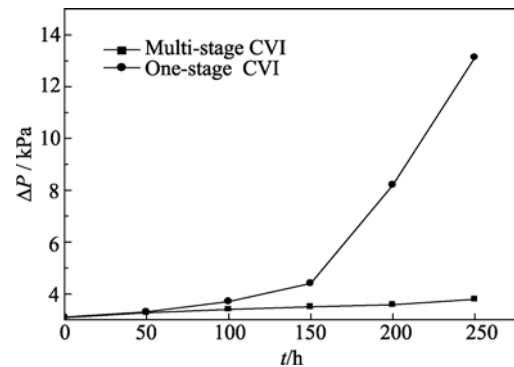


图 3 两种不同工艺下  $\Delta P$  随时间的变化

Fig. 3 Changes of  $\Delta P$  in the two different densification processes

表 1 不同预制体一次连续 CVI 前后的密度

Table 1 Density of different layers with one-step CVI process

Samples	Oral density of perform/( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	Oral volume of fibers/vol%	Final density of one-step CVI process/( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	Braiding styles
1 <sup>#</sup>	0.38	21.6	1.52	3D
2 <sup>#</sup>	0.78	44.3	1.25	3D
3 <sup>#</sup>	0.85	48.3	1.23	3D
4 <sup>#</sup>	0.94	53.4	1.20	3D

的变化. 前 50h 内, 两种工艺下  $\Delta P$  接近. 随着沉积时间延长, 一次连续 CVI 工艺中  $\Delta P$  变化加大, 说明预制体沉积过程中表面和内部孔隙减少, 阻碍了气流通过预制体通道, 气体流通量减少. 一方面会导致反应器前端气体浓度升高, 气相形核增多, 生成大量炭黑; 另一方面, 高浓度的沉积基元在预制体表面形核长大, 堆积在预制体表面, 过早结壳封孔. 以上两种情况均会影响预制体进一步增密.

高密度预制体的纤维含量高, 预制体结构紧密. 纤维束内孔隙尺寸远小于纤维预制体纤维束外孔隙. 因此在高密度 3D 预制体中, 热解炭主要填充于纤维束外孔隙, 而束内纤维间孔隙接触过于紧密以致热解炭几乎无法填充. 如图 4 所示, 纤维束外热解炭厚度远大于束内热解炭的厚度.

图 5 分别为一次 CVI 工艺沉积 250h 后预制体表面和内部偏光光学形貌. 由图 5(a)可见, 热解炭在预制体表面形核生长导致表面过早封孔, 炭源气体无法继续渗透. 如图 5(b)所示, 在预制体内部, 纤维层间作为致密化的主要区域, 也因局部热解炭过度生长导致层间热解炭生长相连, 阻断了连通孔隙, 限制了一次 CVI 工艺制备 C/C 复合材料致密化过程.

采用 PLM 对石墨化前后预制体层间结构以及纤维界面结构进行了表征(如图 6 所示). 图 6(a)表明石墨化前, 预制体层间结合良好, 热解炭连结到一起, 裂纹较少, 形成大量闭气孔. 图 6(b)表明石墨化后, 预制体层间热解炭出现断裂, 闭气孔与外界气孔连通, 裂纹大量增加. 石墨化有明显的开孔作用, 同时消除材料内部应力, 提高了 C/C 复合材料断裂韧性<sup>[7-9]</sup>.

从微观上讲, 热解炭的化学气相沉积是气相均相化学反应和表面化学反应共同作用的结果.  $C_3H_6$

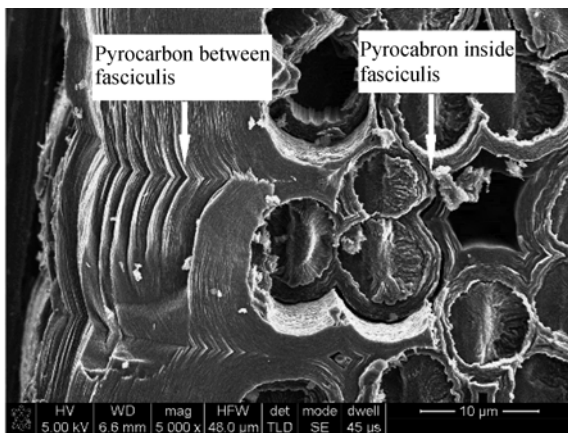


图 4 预制体内不同孔隙热解炭填充情况  
Fig. 4 Morphology of different pores densificated with pyrocarbon

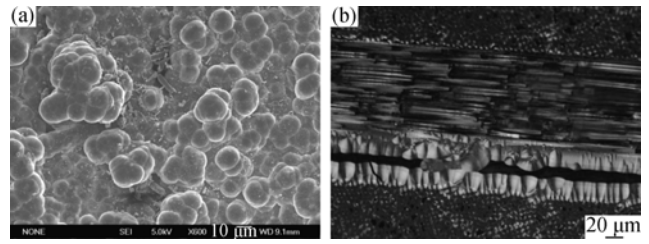


图 5 一次连续 CVI 工艺沉积 250h 后制得的 C/C 复合材料形貌  
Fig. 5 Morphologies of C/C composites after 250h one-stage CVI process  
Surface (a) and inside (b) of layers

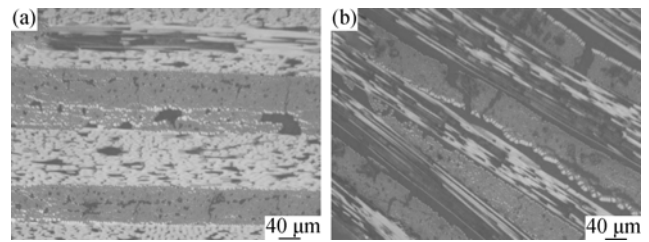
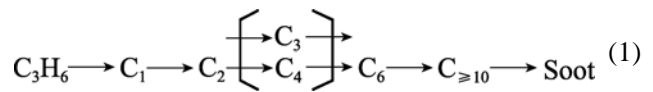


图 6 石墨化前后样品微观结构  
Fig. 6 Morphologies of samples by graphite treatment  
Before (a) and after (b) graphitization

化学气相沉积热解炭的过程可以用简单的反应式表示<sup>[10-14]</sup>:



随着反应停留时间的延长,  $C_1$ 、 $C_2$  逐渐形成  $C_6$  或  $C_{\geq 10}$ , CVI 反应器内大分子增多, 部分直接沉积在孔隙通道内壁导致孔隙变小, 丙烯分压变大. 随着沉积反应的进行, 前端气相成核长大作用加剧, 一部分沉积在 C/C 复合材料平板件前端, 另一部分在气相中成核并长大生成炭黑. 一次 CVI 工艺中, 热解炭过度生长, 堵塞了气体通道; 随着热解炭的沉积, C/C 复合材料内部孔隙减小, 两方面的原因导致压差增大. 前端压力的增大, 导致碳源分子浓度进一步增大, 使其更容易在 C/C 复合材料平板的前端表面形核, 严重阻塞了碳源分子进入孔隙通道. 因此, 要控制“封孔”, 既要提高气体的扩散速率, 又要控制气体反应速率, 减少气相形核对材料结构的劣化. 从图 3 可知沉积进行 50h 后, 压力变化较大, 因此可以推测此时 C/C 复合材料密度上升, 局部区域热解炭生长过快, 一些孔隙开始封闭, C/C 复合材料致密化环境开始劣化. 采用多阶段沉积工艺, 周期为 50h, 中期石墨化处理孔隙打开, 提高了新鲜气体更新速率, 抑制了气体形核生长, 同时气体扩散速率提高. 进行下一阶段 CVI 时, 纤维表面各个位

置均可成为活性生长点,而不只是局限于某些过度生长区域,因此可让热解炭沿着纤维表面均匀生长。

图 7 为 C/C 复合材料在多阶段连续 CVI 工艺中各阶段微观形貌图。图 7(a)为经多阶段沉积工艺时, C/C 复合材料内部热解炭分层明显,且热解炭层随沉积时间的增加逐渐变平直,生长均匀。图 7(b)A、B、C 位置分别表示经过 250h 多阶段压差法工艺后纤维层间孔隙,炭纤维束间孔隙以及炭纤维束内孔隙的填充情况。A 区域热解炭填充致密, B、C 区域仍存在少量小尺寸孔隙,这主要是因为预制体初始密度高,纤维束内纤维之间结合处过于紧密,热解炭在生长过程中向纤维束内孔隙扩散量较少,导致纤维束内孔隙不能充分填充。这也说明了在设计炭纤维预制体时,除了考虑炭纤维编织方式和初始密度对材料性能的影响外,还应考虑其对后期致密化的影响。

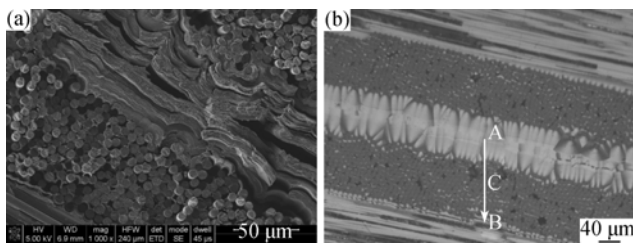


图 7 预制体多阶段连续 CVI 工艺中各阶段微观形貌  
Fig. 7 Morphologies of samples in different steps during multistage continuous CVI process

### 3 结论

1) 对于高密度 3D 炭纤维预制体,采用多阶段 CVI 工艺,初始密度为  $0.94\text{g}/\text{cm}^3$  的高密度预制体经 250h 多阶段增密工艺,沉积密度可达  $1.82\text{g}/\text{cm}^3$ 。而采用一次性 250h 沉积工艺后沉积密度仅为  $1.25\text{g}/\text{cm}^3$ ,且预制体结壳,内部存在大量孔隙。

2) 石墨化处理有明显的开孔作用,提高了预制体孔隙通道中气体更新速率和扩散速率,促使热解炭沿纤维表面快速生长,从而有利于缓解 CVI 过程中封孔现象。

3) C/C 高密度预制体沉积过程中,工艺参数的选取应综合考虑 C/C 复合材料的致密效果和生产效率。本实验选取工艺参数为  $990^\circ\text{C}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$  与  $\text{N}_2$  流量比为 4:3。

### 参考文献:

[1] 王秀飞,黄启忠,宁可焱,等. 硅化处理对炭纤维石墨化度的影响. 材料工程, 2007 (1): 52–55.

- [2] Leea Seung-Chul, Jeong Seong-Taek, Park Jong-Nam, *et al.* A study on mechanical properties of carbon fiber reinforced plastics by three-point bending testing and transverse static response. *Journal of Materials Processing Technology*, 2008, **201(1/2/3)**: 761–764.
- [3] Xu Guozhong, Li Hejun, Bai Ruicheng, *et al.* Influence of the matrix texture on the fracture behavior of 2D carbon/carbon composites. *Materials Science & Engineering A*, 2008, **478(1/2)**: 319–323.
- [4] Park Jong Kyoo, Lee Jae Yeol, Won Yong Gu. Strengthening effect of the misaligned fibers on high-temperature mechanical properties of spun-yarn type carbon composites. *Composites Science and Technology*, 2008, **68(2)**: 551–556.
- [5] ZHANG Ming-Yu, WANG Li-Ping, HUANG Qi-Zhong, *et al.* Rapid chemical vapor infiltration of C/C composites. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2009, **19(6)**: 1436–1439.
- [6] Hu Yujie, Luo Ruiying, Zhang Yunfeng, *et al.* Effect of perform density on densification rate and mechanical properties of carbon/carbon composites. *Materials Science and Engineering A*, 2010, **527(3)**: 797–801.
- [7] Guellali M, Oberacker R, Hoffmann M J. Influence of heat treatment on microstructure and mechanical properties of CVI-CFC composites with medium and highly textured pyrocarbon matrices. *Composites Science and Technology*, 2008, **68(2)**: 1115–1121.
- [8] Guellali M, Oberacker R, Hoffmann M J. Influence of heat treatment on microstructure and mechanical properties of highly textured pyrocarbons deposited during CVD at about  $1100^\circ\text{C}$  and above  $2000^\circ\text{C}$ . *Composites Science and Technology*, 2008, **68(5)**: 1122–1130.
- [9] Zhao Jian-guo, Li Ke-zhi, Li He-jun, *et al.* The influence of thermal gradient on pyrocarbon deposition in carbon/carbon composites during the CVI process. *Carbon*, 2006, **44(4)**: 786–791.
- [10] 张伟刚. 化学气相沉积—从烃类气体到固体碳. 北京: 科学出版社, 2007: 47–68
- [11] Wu Xiaowen, Luo Ruiying, Ni Yongfeng, *et al.* Microstructure and mechanical properties of carbon foams and fibers reinforced carbon composites densified by CLVI and pitch impregnation. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2009, **40(2)**: 225–231.
- [12] Li Jinsong, Luo Ruiying, Yan Ying. Densification kinetics and matrix microstructure of carbon fiber/carbon nanofiber/pyrocarbon composites prepared by electrophoresis and thermal gradient chemical vapor infiltration. *Carbon*, 2011, **49(1)**: 242–248.
- [13] LU Cui-Ying, CHENG Lai-Fei, ZHANG Li-Tong, *et al.* Gas products and carbon deposition kinetics in chemical vapor deposition from propylene. *New Carbon Materials*, 2010, **25(1)**: 35–40.
- [14] Wu Xiaowen, Luo Ruiying, Zhang Jincan, *et al.* Deposition mechanism and microstructure of pyrocarbon prepared by chemical vapor infiltration with kerosene as precursor. *Carbon*, 2009, **47(6)**: 1429–1435.