

文章编号: 1000-324X(2006)06-1373-05

## 多元耦合场 CVI 法炭 / 炭复合材料制备及结构分析

张明瑜, 黄启忠, 苏哲安, 谢志勇, 朱建军

(中南大学粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

**摘要:** 为了降低成本, 以液化石油气作碳源气体, 炭毡作增强体, 利用多元耦合场 CVI 方法快速制备了炭 / 炭复合材料. 研究表明, 碳纤维预制体在 650°C 较低温度条件下沉积 15h, 密度达到了  $1.71\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ; 采用偏光显微镜研究了热解炭的显微结构. 结果表明, 在同一试样中存在粗糙层、光滑层和带状结构的热解炭, 并且材料密度均匀性较好. 同时分析了致密化的工艺过程并讨论了热解炭沉积机理.

**关键词:** 炭 / 炭复合材料; 多元耦合场 CVI; 快速致密化; 密度均匀性

**中图分类号:** TB331 **文献标识码:** A

### 1 引言

炭 / 炭复合材料综合了纤维增强复合材料优良的力学性能和炭质材料优异的高温性能, 广泛应用于航空刹车材料和航天耐烧蚀材料等领域. CVI 工艺是制备高性能炭 / 炭复合材料的有效途径. 目前普遍采用的 ICVI 工艺, 一个完整周期达千小时. 而采用快速致密化技术以后, 制备周期将降至数十小时. 理论上讲成本将降至原来制备成本的 1%~5%<sup>[1,2]</sup>. 因此, 研究开发炭 / 炭复合材料快速致密化工艺, 具有重要的意义. 为此, 世界各国竞相研发快速 CVI 工艺, 如热梯度 CVI<sup>[3,4]</sup>、压差 CVI、液相气化渗透工艺 CLVI<sup>[5,6]</sup>、强迫流动 CVI<sup>[7]</sup>、脉冲 CVI<sup>[8]</sup> 和 HCVI<sup>[9]</sup> 等. 这些探索性的研究使人们对炭 / 炭的认识不断加深.

本文利用专门的实验装置和方案研究了制备炭 / 炭复合材料两个重要指标: 致密化速度和密度均匀性. 基于此, 本文在较低温度条件下快速制备了密度较高且较均匀的炭 / 炭复合材料, 并讨论了致密化工艺过程和热解炭的沉积机理.

### 2 实验

#### 2.1 实验设备

实验所用 CVI 炉见参考文献 [10].

#### 2.2 制备方法

以普通炭毡作纤维增强预制体, 初始密度为  $0.15\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , 裁剪尺寸为  $260\text{mm}\times 40\text{mm}\times 20\text{mm}$ , 在其内部或表面设置导电发热层; 采用多元耦合 CVI 工艺致密化; 以普通液化石油气体作碳源气体,  $\text{N}_2$  作载气, 沉积温度为 650°C, 系统的气氛压力为 1kPa, 气体流量  $125\text{mL}\cdot\text{s}^{-1}$ , 沉

收稿日期: 2005-08-21, 收到修改稿日期: 2006-03-08

基金项目: 国家重点基础研究发展 (973) 计划 (2006CB600901)

作者简介: 张明瑜 (1974-), 男, 博士研究生. 通讯联系人: 黄启忠. E-mail: qzhuang@mail.csu.edu.cn

积时间为 15h; 样品为一次性沉积; 石墨化处理温度为 2300°C, 时间 2h.

### 2.3 表征方法

在 MeF3A 金相显微镜下使用正交偏光观察热解炭的组织 and 生长特征. 取炭 / 炭复合材料的粉末样品, 用 Rigaku-D/2550VB 型 X 射线衍射仪扫描  $d_{002}$  峰, 按 XRD 谱线的峰顶位、重心位和半高宽的中心位所对应的位置得到三个  $2\theta$  角, 由此计算  $d_{002}$  对应的三个石墨化度值 ( $g$ ), 取三者的平均值, 同时得到微晶大小 ( $L_c$ ). 用排水法测量表观密度.

## 3 结果和讨论

### 3.1 工艺模型

实验方法<sup>[11]</sup>综合了热梯度法和 HCVI 法的优点, 但热梯度法需要 100h 才能达到的密度, 本实验在 15h 即可得到, 并且初始升温速度快. 沉积中心温度高, 两侧温度低, 所以预制体中心先达到热解炭沉积温度而优先沉积. 随着沉积的进行, 在预制体中形成三个区域. 预制体在反应器中的沉积过程模型可用图 1 表示.

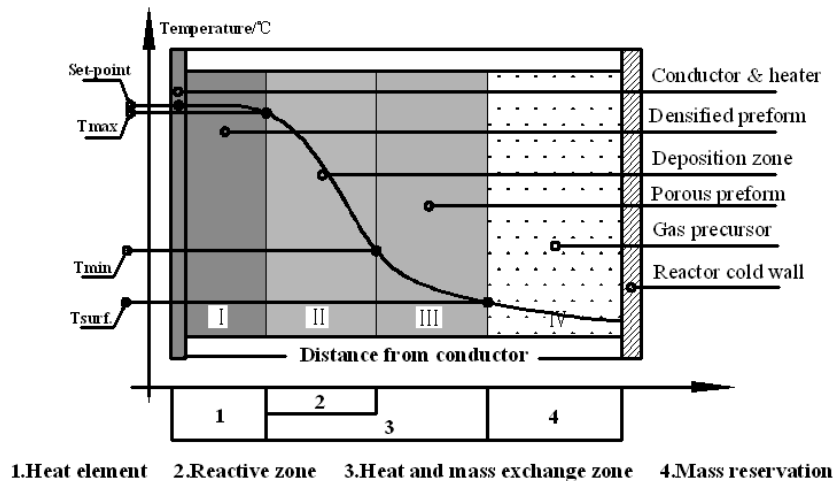


图 1 多元耦合场 CVI 工艺模型

Fig. 1 Process model for the multi-coupling fields CVI

I 区称为致密区, 沉积初期热解炭刚刚开始形成, 预制体还未致密化而不存在. 致密区已经形成致密的炭 / 炭复合材料, 沉积不再进行, 致密区和导电发热体组成并联电路共同作用, 导电发热体温度由热电偶和 PID 控制器动态控制, 复合材料和气体通过热传导来传输热量; II 区称为沉积带, 是由沉积厚度和热梯度判定的反应前端, 是气体分解和热解炭沉积的主要区域. 该区靠近致密区一侧密度大, 远离致密区的一侧密度小, 形成了一个密度梯度带. 随着沉积的进行, 此区逐渐外移, 直到整块材料完全致密; III 区温度较低, 碳氢气体尚未达到分解温度, 热解炭还没有开始沉积, 称为多孔区. 为了减轻碳纤维和排出废气的热传导作用使本区的温度升高, 需要适当控制气流速度. III 区碳氢气体传输不受限制, 以 Fick 扩散为主. II、III 区是多孔预制体中发生复杂的热和物质交换的地方. 热解炭的沉积过程可以用非平衡热力学来描述<sup>[12]</sup>. 多相系统中热传输是由于固体热传导、气体扩散 - 对流机制和辐射效应<sup>[13]</sup>. 物质传输分别与分子浓度梯度 (Fick 定律)、最终温度梯度 (Soret 效

应) 和电磁场梯度<sup>[11,12]</sup> 有关. IV 区是碳氢气体的储备区. 热的废气不断被抽出反应器, 新鲜的碳氢气体不断补充进来. 同时水冷壁也不断吸收热量, 保持预制体的热梯度.

### 3.2 实验结果

炭 / 炭复合材料表观密度达到  $1.71\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . 由此可见, 经过对试验设备和工艺的相应改进, 在较低温度下 ( $650^\circ\text{C}$ ) 就可以快速提高密度. 降低温度和缩短时间有利于降低材料的制造成本.

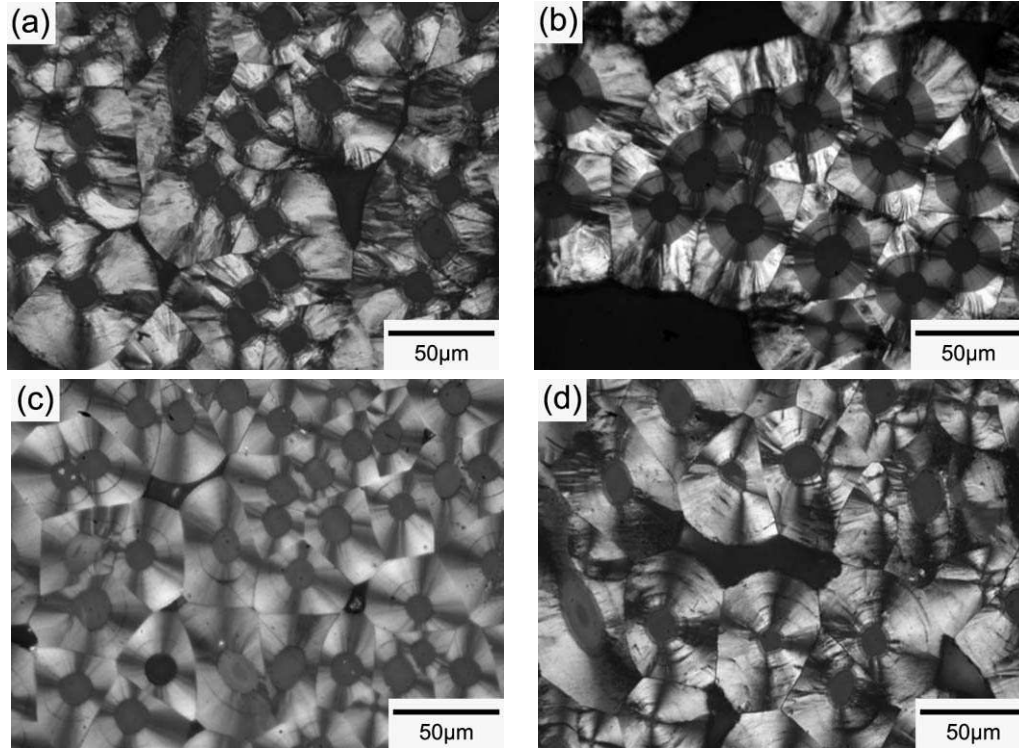


图 2 炭 / 炭复合材料偏光显微结构形貌照片

Fig. 2 C/C composites microstructures under PLM

在偏光镜下, 炭 / 炭复合材料有三种典型的微观结构, 即粗糙层 (RL)、光滑层 (SL) 和各向同性结构 (ISO)<sup>[14]</sup>. 将实验制备的炭 / 炭复合材料制样并在偏光下进行观察, 偏光照片如图 2 所示. 图 2(a)~(d) 依次代表距离导电发热层位置从远及近的炭 / 炭复合材料, 且各取样点距离相等. 靠近导电发热层的图 2(d) 处先开始沉积, 逐步扩展到图 2(a). 可以看出, 黑色的圆面是各向同性的碳纤维, 纤维周围的圆环是具有一定光学特征结构的热解炭. 图 2(a) 具有较高的光学活性和择优取向性, 表面视觉有较强的褶皱感, 无裂纹, 消光十字形不规则, 出现开叉, 在圆面的周围存在许多较小的生长锥, 是以粗糙层为主的结构; 图 2(c) 具有一定的光学活性, 结构单一, 消光十字分明, 表面视觉光滑, 看不出明显的生长锥, 环形裂纹清晰可见, 属于典型的光滑层结构. 图 2(b) 是既有粗糙层又有光滑层结构的带状结构 (Banded structure)<sup>[15]</sup>. 而图 2(d) 为接近导电发热层的部分是以光滑层为主的结构. 当预制体内某处达到沉积温度时, 扩散气体就在纤维表面分解沉积, 由于石油液化气是一系列烯和烷烃的混合物, 其热解反应非常复杂, 不同产物同时在不同区域沉积, 在坯体内部形成一个沉积带, 随沉积的进行, 沉积带外移, 不同部位得到了不同的结构或不同结构的组

合。同时电磁场作用随着电流增大逐渐增强,电磁场对自由基的吸引加强,活性分子碰撞次数增加,反应所需活化能降低,热解炭的沉积加速。由图 2 还可以看出,不同位置的热解炭厚度差别不大,这说明材料密度较均匀。

将材料石墨化后,取粉末状样品在 X 射线衍射仪上测得材料的石墨化度为 63.7%,同时计算微晶大小  $L_c$  为 17.7nm。石墨化度高说明沉积的热解炭的晶体有序度高,越加接近规整的石墨晶体结构,越有利于制造高性能炭/炭复合材料。实验证明,在较低的温度下使用多元耦合场 CVI 工艺可以制得石墨化度较高,微晶尺寸较大的炭/炭复合材料。

### 3.3 机理讨论

导电发热体和预制体相当于一根直导线,通电时在其周围产生同心磁场,磁感应强度与到导体径向距离成反比,与电流成正比<sup>[12]</sup>。由于导电发热体石墨纸等导电性能优良,预制体中也由于沉积热解炭呈一定的厚度梯度,使电流密度由内向外呈一定梯度分布,因此在预制体中也能形成一定的电磁场梯度。由固体物理学可知,在不均匀的磁场中,具有顺磁性的自由基会从磁场弱的地方被吸引向磁场强的地方。

导电发热体产生的热梯度解决了扩散的问题,而电磁场的存在一定程度上可以解决沉积速度问题。在碳纤维预制体附近,碳氢气体裂解生成了大量的自由基,自由基带有未成对电子,其电子结构具有固有磁矩,具有顺磁性。自由基带有未成对电子,化学性质非钷容易相互聚合,也容易进一步分解形成更简单的自由基,它的主要反应包括偶合反应、转移反应、消去反应等<sup>[16]</sup>。自由基受到通过导电发热体和预制体电流产生电磁场的吸引作向着多孔预制体迁移的运动,增加了自由基与沉积表面碰撞反应的几率,提供了加快沉积反应速度的可能。在发生复杂的化学反应形成石墨平面状分子结构后,形成热解炭。在沉积反应区表面温度较低时,化学反应速率由 Arrhenius 定律决定。此时反应速率受限于化学反应动力学,碳氢气体传质速度相对较快,反应区碳氢气体呈过量状态。此时,反应气体供给无匮乏之忧。相反,当预制体温度过高时,反应区表面化学反应速率过高,反应气体的传质速率过慢限制了热解炭的生长。材料从粗糙层到带状结构再到光滑层的过渡与表面反应物成分有关,当几种烃反应产物分别以乙炔小分子和芳环烃大分子为主体并且比例较为合适时,就会生成相应结构的热解炭。Huttinger 等<sup>[17]</sup>认为,优化比例的线性小分子和芳香烃类大分子形成高织构炭。

## 4 结论

1. 根据工艺过程构建了多元耦合场 CVI 工艺模型。
2. 在 650°C 低温下材料在 15h 内密度达  $1.71\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  且密度分布均匀为低成本快速制备高性能炭/炭复合材料提供了一种可行方法。
3. 电磁场和自由基的存在加快了致密化速度。

## 参考文献

- [1] Golecki I, Morris R C, Narasimhan D. Method of Rapidly Densifying a porous structure[P]. US Patent 5348774, 1994.
- [2] Bruneton E, Narcy B, Oberlin A. *Carbon*, 1997, **35**: 1593–1598.
- [3] Granoff B, Pierson H O, Schuster D M. *Carbon*, 1973, **11**: 177–187.

- [4] TANG Zhong-hua, ZOU Zhi-qiang, XIONG Jie. *Carbon*, 2003, **41**: 2703–2710.
- [5] Houdayer M, Spitz J, Tran V D, *et al.* Process for the densification of a porous structure[P]. US Patent 4472454, 1984.
- [6] 孙万昌, 李贺军, 陈三平 (SUN Wan-chang, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2003, **18**(1): 121–128.
- [7] John Ofori Y, Stratis V Sotirchos. *Electrochem. Soc.*, 1997, **144**(1): 274–289.
- [8] Hyeok Je Jeong, Hee Dong Park, *et al.* *Carbon*, 1996, **34**(3): 417–421.
- [9] 刘文川, 邓景屹. 材料导报, 2000, **14**(4): 59–60.
- [10] 谢志勇, 黄启忠, 苏哲安, 等 (XIE Zhi-yong, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20**(5): 1201–1207.
- [11] 谢志勇, 黄启忠, 苏哲安, 等. 复合材料学报, 2005, **22**(4): 47–52.
- [12] Yan Gui-Shen, Li He-Jun, Hao Zhi-Biao. *Acta Physica Sinica*, 2002, **51**(2): 326–331.
- [13] Maquin B, Goyheneche J-M, Derre A, *et al.* *J. Phys. D Appl. Phys.*, 2000, **33**: 8–17.
- [14] Xavier Bourrat, Jerome Lavenac, Francis Langlais, *et al.* *Carbon*, 2001, **39**: 2376–2380.
- [15] Granff B. *Carbon*, 1974, **12**: 405–416.
- [16] 潘祖仁, 于在璋. 自由基聚合. 北京: 化学工业出版社, 1983. 14–31.
- [17] Zhang W G, Hu Z J, Huttinger K J. *Carbon*, 2002, **40**: 2529–2545.

## Preparation and Microstructure Analysis of C/C Composites with Multi-coupling Fields CVI

ZHANG Ming-Yu, HUANG Qi-Zhong, SU Zhe-An, XIE Zhi-Yong, ZHU Jian-Jun  
(State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** With liquified petroleum gas as hydrocarbon, carbon felt as porous preform, C/C composites were fast fabricated by multi-coupling fields CVI process. C/C composites with density more than  $1.7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  were obtained with lower  $650^\circ\text{C}$  in one cycle within 15h, and pyrocarbon microstructures were investigated with a polarized light microscope (PLM). At the same time, densification process and deposition mechanism of pyrocarbon were discussed. The results show that the density is uniform, and there is existing pyrocarbon with rough laminar(RL), smooth laminar(SL) and banded structure in the same sample.

**Key words** C/C composites; multi-coupling fields CVI process; fast densification; density uniformity