

粗糙层组织结构 2D-C/C 复合材料的制备及特性*

和永岗¹ 李克智¹ 李贺军¹ 郭领军¹ 周宝平²

1. 西北工业大学炭/炭复合材料工程技术研究中心 西安 710072
2. 晋西机器工业集团有限责任公司产品设计研究所 太原 030027

摘要 在沉积温度为 1080–1200 °C、沉积总压力为 10 kPa 和气体滞留时间为 0.01 s 的条件下,以天然气为碳源,以氮气为载气,使用新型 ICVI 工艺对预制品初始密度为 0.43 g/cm³ (纤维体积分数 25%) 的 2D 针刺整体炭毡进行致密化,在 150 h 内制备出表观密度为 1.75 g/cm³ 的 C/C 复合材料.用偏光显微镜和高分辨扫描电镜观察了热解碳基体的微观组织结构,分析了三点弯曲试样的断面形貌.结果表明:制备的 C/C 复合材料具有粗糙层 (RL) 组织结构,试样的弯曲强度为 164.77 MPa、模量为 21.34 GPa,表现为阶梯式失效,断裂行为呈现出明显的假塑性.

关键词 复合材料, C/C 复合材料, 化学气相渗透, 致密化, 组织结构

分类号 TB332

文章编号 1005-3093(2009)02-0138-05

Preparation for 2D-C/C composites with pure RL textures and its characteristic

HE Yonggang¹ LI Kezhi^{1**} LI Hejun¹ GUO Lingjun¹ ZHOU Baoping²

1. Northwestern Polytechnical University Carbon-Carbon Composites Research Center, Xi'an 710072

2. Jinxi Machinery Industries Group Corporation, Institute of Product Design, Taiyuan 030027

* Supported by the Program of Introducing Talents of Discipline to Universities No.D08040.

Manuscript received June 3, 2008; in revised form December 1, 2008.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(029)88495764, E-mail:likezhi@nwpu.edu.cn

ABSTRACT A 2D carbon fiber preform (bulk density 0.43 g/cm³) was infiltrated by novel ICVI in temperature 1080–1200 °C, pressure 10 KPa, gas residence time 0.01 s, using natural gas as carbon source, N₂ as diluent gas, and the C/C composites were obtained. The flexural strength was measured by three-point bonding tests, the microstructures of pyrocarbon matrix and the morphologies of fractured surfaces were observed by polarized light microscopy (PLM) and scanning electron microscopy (SEM). The results show that the bulk density of 2D-C/C composites manufactured in 150 h is 1.75 g/cm³, its texture is pure rough laminar, flexural strength and flexural modulus are 164.77 MPa and 21.34 GPa respectively. The fracture of C/C composites exhibits a pseudo-plastic failure behavior.

KEY WORDS composites, C/C composites, chemical vapor infiltration, densification, texture

碳纤维增强炭基体的炭/炭 (C/C) 复合材料不仅具有其它复合材料的优点, 还有其独特的优异性能, 是目前应用在惰性气氛中高温力学性能最好的材料. 炭/炭 (C/C) 复合材料能经受 2000 °C 左右的高温, 且其强度随着温度的升高而提高^[1]. 化学气相渗透 (CVI) 是制备 C/C 复合材料的主要方法, 其中等温化学气相渗透 (ICVI) 工艺具有对纤维损伤小、基体组

成和结构可设计性强、工艺灵活、单炉多制品、制品性能好等优点. 无论是等温 CVI 工艺方法, 还是在此基础上发展起来的热梯度 CVI、压力梯度 CVI、强制流动 CVI 等, 其目的都是提高致密化效率以降低成本, 或是控制基体炭微观组织结构以提高性能. 因此改进传统等温 CVI 工艺, 克服其气体扩散控制而导致沉积效率低的缺点, 对于提高致密化效率具有重要的意义^[2].

为此, 本文借鉴德国 Hüttinger 课题组张伟刚^[3]等的经验, 改进传统 ICVI 工艺, 设计气体流场实现对气体滞留时间的有效控制, 以天然气为前驱体, 氮

* 高等学校学科创新引智计划 D08040 资助项目.

2008 年 6 月 3 日收到初稿; 2008 年 12 月 1 日收到修改稿.

本文联系人: 李克智, 教授

气为载气研究 C/C 复合材料的致密化和基体炭组织结构。

1 实验方法

1.1 C/C 复合材料的制备

依据参考文献 [3-5] 设计并制造了适合新型 ICVI 工艺的系列石墨模具, 采用 0/90/0/90°、初始密度为 0.43 g/cm³(纤维体积分数 25%) 的 2D 针刺整体炭毡作为预制体, 将其冲裁成直径 65 mm 厚 15 mm 的圆盘状作为增强体, 将 3 个增强体叠放起来中间以石墨纸隔开放置于沉积室中(图 1)。沉积温度为 1080-1200 °C, 用置于石墨模具顶端并与预制体接触的热电偶控制。采用天然气 (CH₄ 96.1%, C₂H₆ 0.45%, C₃ 0.07%, C₄ 0.03%, CO₂ 3.2%, H₂/N₂ 微量, H₂S < 20 ml/m³) 为前驱体, 以 N₂ 为稀释载气(纯度为 99.99%), 气体滞留时间为 0.01 s^[6], 沉积总压力为 10 KPa, 致密化 150 h 后得到密度为 1.75 g/cm³ 的 C/C 复合材料。

1.2 C/C 复合材料的表征

制备出的 C/C 复合材料为回转体, 且气体沿径向渗透具有对称性。故为了分析密度沿径向和轴向的分布, 将试样分割成如图 2 所示的 9 块, 机加工成规则的长方体形状后测量并计算试样的密度。然后将 A11、A21、A31 和 C13、C23、C33 镶嵌并粗磨、细磨和抛光, 置于 Leica DMLP(德国 Leica 公司) 金相显微镜下用正交偏光观察, 并测量其消光角, 分析热解碳组织结构类型和特征; 三点弯曲试样的尺寸为 55 mm × 10 mm × 4 mm, 表观密度为 1.69-1.75 g/cm³; 用 8871 伺服液压动态试验系统检测弯曲强度, 沿垂直碳纤维方向加载, 跨距为 40 mm, 加载速度为 0.5 mm/min; 三点弯曲测量破坏时的最大载荷 P(N), 弯曲强度 σ_f 和弯曲模量 E_f 分别为

$$\sigma_f = \frac{3PL}{2bh^2}$$

和

$$E_f = \frac{\Delta P_f L^3}{4bh^3 \Delta f}$$

其中 L 为跨距 (mm), b 为试样宽度 (mm), h 为试样厚度 (mm), $\Delta P/\Delta f$ 为载荷与挠度关系曲线; 用 JEOL JSM-6700 型扫描电子显微镜观察试样断面形貌及热解碳基体微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 致密化效率和密度分布

图 3 为沿沉积高度由上至下三个预制体的致密化曲线。可以看出, 前 20 h 各预制体的致密化效率基本一致。其原因是, 在初始沉积阶段裂解气体能够均

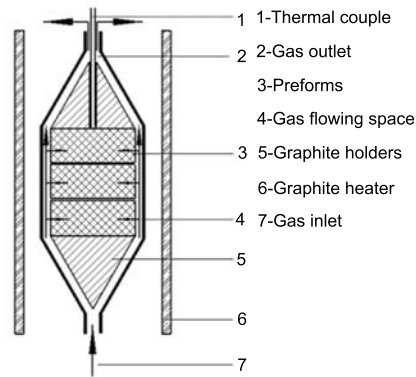


图 1 新型 ICVI 工艺实验装置示意图

Fig.1 Scheme of the novel ICVI experimental setup

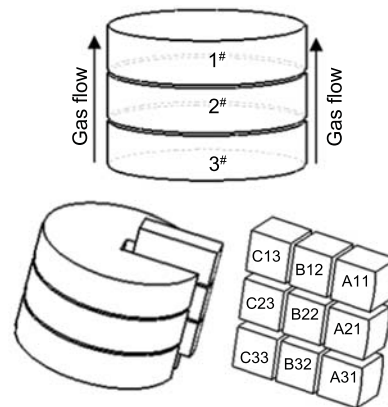


图 2 C/C 复合材料试样分割示意图

Fig.2 Scheme showing the preparation of C/C composite samples

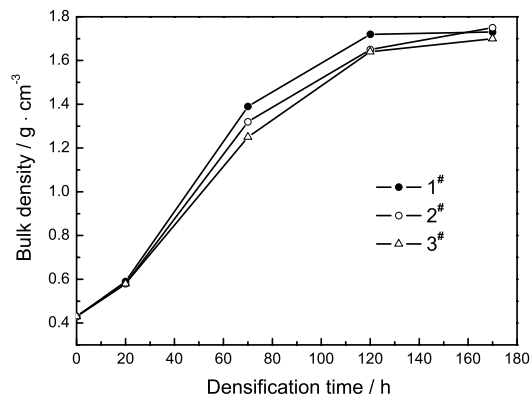


图 3 C/C 复合材料试样的致密化曲线

Fig.3 Bulk density of the C/C composites as function of densification time

匀进入每一个多孔的预制体中, 进而形核沉积长大, 随着成核及活性点的增多, 致密化速率迅速增大^[4]。由于热解反应产物的分子总是随着滞留时间的延长逐渐长大, 并且分子质量和体积的变大导致分子平均自由程变小, 扩散系数变小, 而沉积速率常数变大^[5,6]。因此尽可能短的滞留时间, 有利于小分子

向预制体内部扩散进而热解成碳。随着致密化的进行, 预制体中的孔隙逐渐变小甚至出现闭孔, 致使碳源气体通过的通道变窄堵塞, 使扩散阻力变大、致密化效率降低。1# 预制体的致密化速率在 20 h-120 h 内比 2#, 3# 的大, 但后期又变得最低。这是因为, 处于沉积室顶端的 1# 预制体周围的气体滞留时间要稍长一些。图 4 表明, 内外密度差在 0.03-0.05 g/cm³ 之间, 各试样的密度都呈现出内高外低的特点, 最高密度总出现在试样中心附近, 这是制备高密度 C/C 复合材料所必须的, 也是理想的 C/C 复合材料致密化方式。

2.2 C/C 复合材料组织结构和力学性能

由于 2D 针刺炭毡预制体是由无纬布炭毡与短切碳纤维网胎成 0° 和 90° 交替针刺成型, 这样在 2D 针刺毡中通常存在两种空隙, 即位于纤维束之间以及不同碳纤维层之间的较大的宏观空隙, 同时还有

存在于纤维束内和网胎中的微观孔隙。不同的孔隙表现为不同的 A/V 比 (表面积/气孔体积)。A/V 比

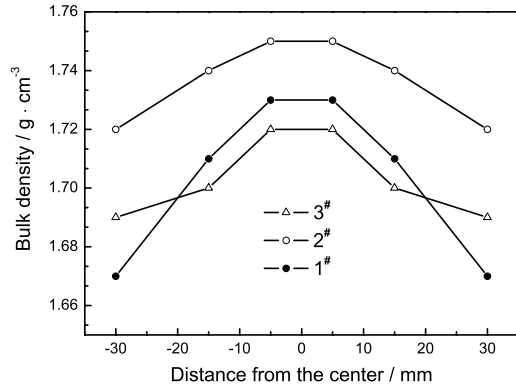


图 4 不同 C/C 复合材料试样的密度分布曲线
Fig.4 Density distribution of different samples of the C/C composites

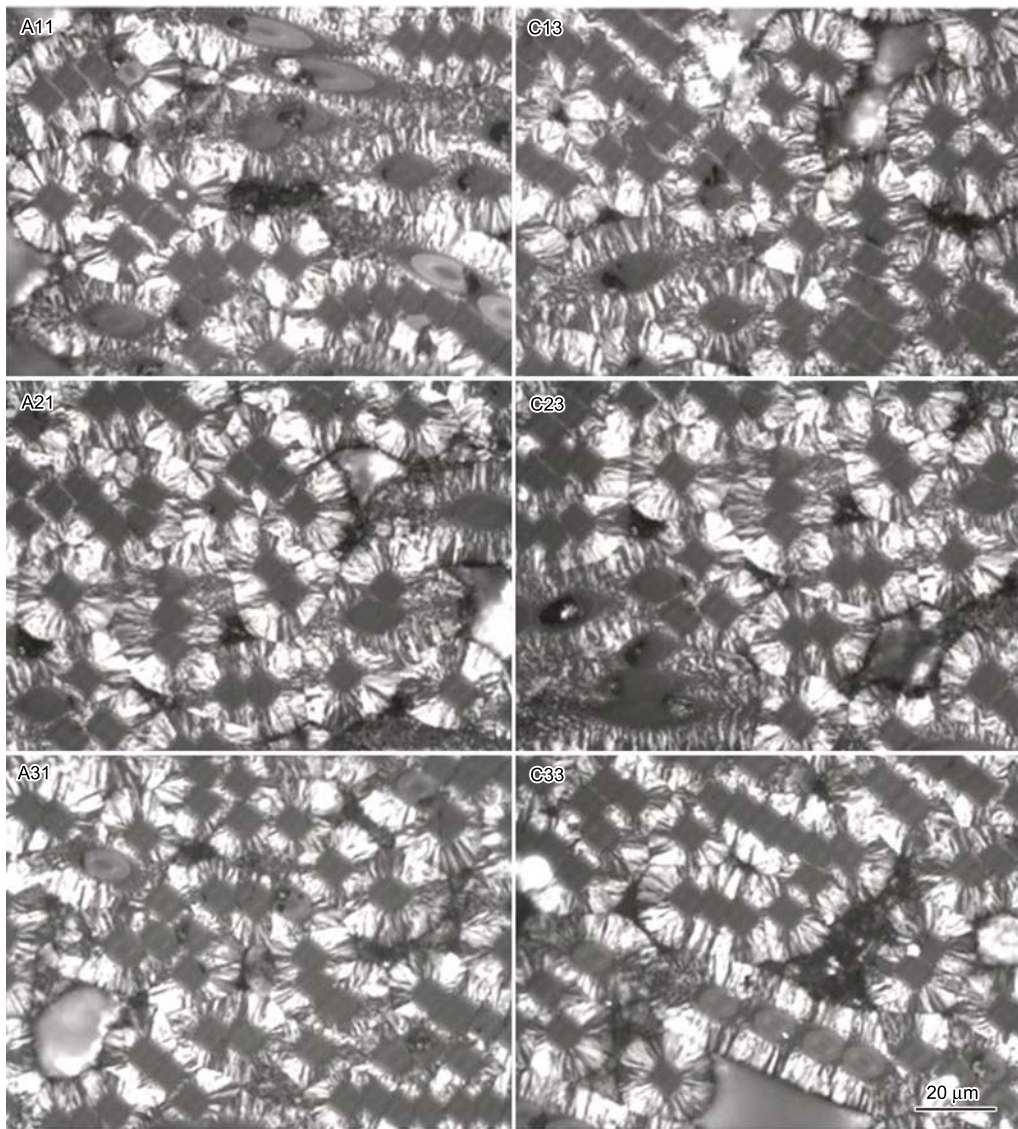


图 5 C/C 复合材料试样的偏光组织结构
Fig.5 Polarized light micrographs of the C/C composites samples

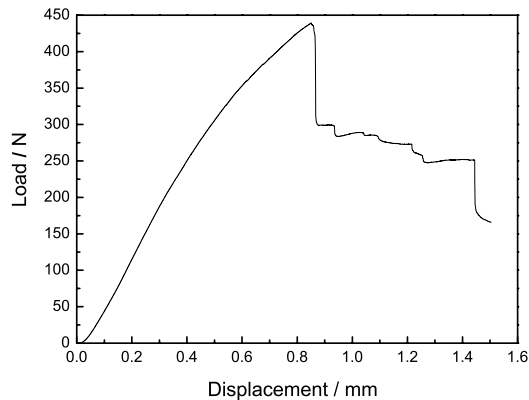


图 6 2D-C/C 复合材料载荷-位移曲线

Fig.6 Load-displacement curve of 2D-C/C composites

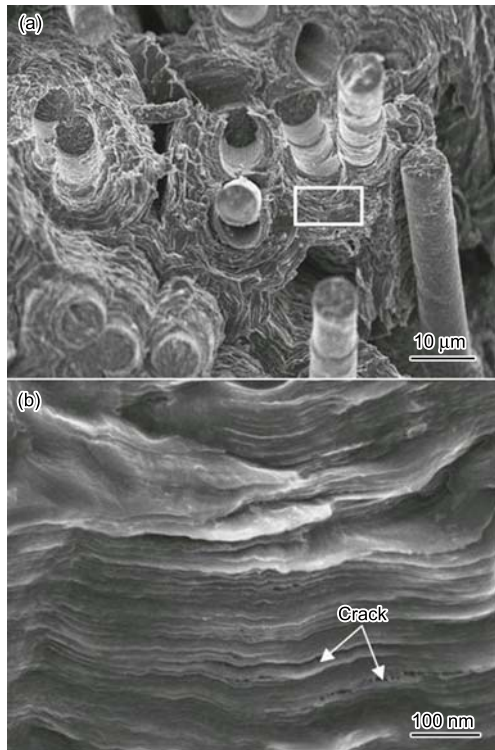


图 7 2D-C/C 复合材料的断口扫描形貌和热解碳基体的高倍扫描形貌

Fig.7 Fractured surface of 2D-C/C composites (a) and SEM morphology of pyrocarbon matrix (b)

的变化对 C/C 复合材料组织结构具有重要影响,使得在 2D 炭毡中得到纯粹 RL 层较为困难^[3,5]。从图 5 可以看出,无论是沿着沉积高度方向还是沿着沉积试样径向方向,热解碳基体的组织结构均表现为光学活性高,十字消光条纹明显,且表现为沿碳纤维径向发散的、衬度不一的褶皱状细纹遍布于整个热解碳基体;表面粗糙且富有层次感,是典型的粗糙层组织结构特征。

碳纤维表面形成的薄层 ISO 结构,其原因是由

于 PAN 基碳纤维表层炭结构具有各向同性性,它对其表面的炭沉积具有诱使沉积作用,使得沉积炭的结构与碳纤维表层结构接近。根据 Particle-Filler 模型^[7,8],随着致密化的进行,预制体孔隙结构发生演变,其 A/V 比值迅速增大,导致孔隙内部及微沉积区域气体分压发生变化,使得均相气相反应中形成的芳香族大分子碳烃化合物与线性小分子尤其是乙炔等碳烃化合物的比例达到合适的比值,从而生成粗糙层 (RL) 热解碳基体。

图 6 为沉积态 2D-C/C 复合材料三点弯曲试验载荷-位移曲线,其表观密度为 1.75 g/cm^3 的,计算得知弯曲强度为 164.77 MPa ,模量为 21.34 GPa 。由于在碳纤维表面存在 ISO 层,增大了碳纤维的直径,从而提高了整个 C/C 复合材料的强度^[9]。从图 6 可以看出,在载荷达到最大值之前,载荷与位移基本成线性变化,之后随着位移的进一步增大,载荷呈现台阶式下降,但仍然保持较高的承载能力,表明此试样具有假塑性断裂行为。从 SEM 断口形貌(图 7a)可见,有大量纤维拔出且长短不一,即碳纤维与热解碳基体具有结合适中的界面,利用不同基体之间、基体与碳纤维之间的滑移能够吸收适当的断裂能。粗糙层热解碳基体呈现层状排列(图 7b),对裂纹的偏转和扩展具有一定的阻碍作用,进而对材料塑性的提高具有一定的贡献。总之,适当的界面结合力和具有粗糙层热解碳基体组织结构特征,是 2D-C/C 复合材料具有假塑性断裂行为的根本原因。

3 结 论

1. 采用新型 ICVI 工艺,以天然气为碳源, N_2 为载气,在气体滞留时间为 0.01 s 和负压条件下,在 150 h 内可制备出一定密度的 C/C 复合材料,表观密度最高达 1.75 g/cm^3 以上,且预制体呈现从内向外逐步致密化的过程,密度分布呈现内高外低特点。

2. 制得的 2D-C/C 复合材料具有绝大多数 RL 组织结构,ISO 只是在碳纤维表面存在,厚度在 $1 \mu\text{m}$ 以内,从而增大了碳纤维的直径,使得 C/C 复合材料弯曲强度达到 164.77 MPa ,模量达到 21.34 GPa 。试样的失效表现为阶梯式失效,RL 热解碳基体是 C/C 复合材料呈现假塑性断裂的原因。

参 考 文 献

- LI Hejun, Carbon-carbon composites, *New Carbon Materials*, **16**(2),79 (2001)
(李贺军, 炭/炭复合材料, *新型炭材料*, **16**(2), 79(2001))
- XU Guozhong, LI Hejun, BAI Ruicheng, CHEN Fuxiao, HU Zhibiao, Carbon/Carbon Composites Preparation by Novel Technology and Its Characteristic, *Journal of Inorganic Materials*, **21**(6), 1385-1389(2006)
(徐国忠, 李贺军, 白瑞成, 陈拂晓, 新技术制备 C/C 复合材料及特性研究, *无机材料学报*, **21**(6), 1385-138(2006))

- 3 Zhang W G, Hüttinger K J, Densification of a 2D carbon fiber perform by isothermal isobaric CVI: Kinetics and carbon microstructure., Carbon, **41**(12), 2325(2003)
- 4 HU Zijun, Hüttinger K.J, Mechanisms of carbon deposition—a kinetic approach, Carbon, **40**(4), 624(2002)
- 5 Zhang W G, Hu Z J, Hüttinger K J, Chemical vapor infiltration of carbon fiber felt: optimization of densification and carbon microstructure, Carbon, **40**(14), 2529(2002)
- 6 Agnes Oberlin, Review—Pyrocarbons, Carbon, **40**(1), 7(2002)
- 7 SUN Wanchang, LI Hejun, BAI Ruicheng, HUANG Yong, Influence of matrix microstructures on mechanical behavior of C/C Composites, Journal of Inorganic Materials, **20**(3), 671(2005)
(孙万昌, 李贺军, 白瑞成, 黄 勇, 微观组织结构对 C/C 复合材料力学行为的影响, 无机材料学报, **20**(3), 671(2005))
- 8 B.Reznik, K.J.Hüttinger, On the terminology for pyrolytic carbon, Carbon, **40**(4), 621(2002)
- 9 M.Guellali, R.Oberacker, M.J.Hoffmann, Influence of the matrix microstructure on the mechanical properties of CVI-infiltrated carbon fiber felts, Carbon, **43**(9), 1954(2005)