

化学液相气化沉积 C/C 复合材料的性能研究

李新涛, 李克智, 李贺军, 廖晓玲, 魏剑
(西北工业大学材料学院, 710072, 西安)

摘要: 在不加和加入催化剂的条件下, 采用化学液相气化沉积工艺分别在 1000 °C-10 h 及 900 °C-8 h 内制备出密度为 1.67 g/cm³ 的大尺寸(∅110 mm×25 mm)C/C 复合材料. 不加催化剂制备的 C/C 复合材料主要以粗糙层为主, 锥状结构明显, 呈脆性断裂模式; 在加入催化剂的条件下, 由于催化剂的存在能够增加 C 沉积时的形核点, 降低 C 沉积温度, 缩短沉积时间, 所以制备的 C/C 复合材料均匀性增加, 组织结构主要为光滑层和各向同性组织, 断裂方式为台阶式假塑性断裂. 热处理后两种材料的弯曲强度和模量都降低, 石墨化度增加, 而不加催化剂制备的复合材料的力学性能和石墨化度都高于加入催化剂条件下制备的复合材料.

关键词: C/C 复合材料; 化学液相气化沉积; 催化; 显微组织

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-987X(2007)05-0557-05

Process and Properties of C/C Composites by Chemical Liquid-Vaporized Infiltration

Li Xintao, Li Kezhi, Li Hejun, Liao Xiaoling, Wei Jian

(School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: The large size of C/C composites (∅110 mm×25 mm) with a density of 1.67 g/cm³ were fabricated by chemical liquid-vaporized infiltration with and without catalyst at 1000 °C for 10 h and 900 °C for 8 h, respectively. The C/C composite with catalyst consists of smooth laminar and isotropic pyrocarbon, and exposes a pseudo-plastic pattern with a rough step-like fracture surface morphology, while the C/C composite without catalyst exhibits cone-like rough laminar pyrocarbon, and presents brittle fracture. In the case of catalyst, the deposition temperature and period are reduced due to the increase of nucleation sites of carbon deposition. Both flexural strength and modulus decrease and graphitization degree increases by heat treatment. Compared to the C/C composite with catalyst, the higher mechanical properties and graphitization degree are found for the C/C composite without catalyst.

Key words: C/C composite; chemical liquid-vaporized infiltration; catalyst; microstructure

致密化工艺是影响 C/C 复合材料性能和制备成本的关键,也是国内外研究的重点和热点.传统的化学气相沉积(CVD/CVD)和浸渍碳化工艺制备周期长,成本较高,严重制约着 C/C 复合材料的应用和发展,尤其是在民用工业方面.由法国原子能委员会研究人员提出的化学液相气化沉积(Chemical

Liquid-Vaporized Infiltration,简称 CLVI)技术,其致密化速率比报道的等温 CVI 工艺要快 2 个数量级以上,能大幅度降低制备成本,从而引起了 C/C 复合材料界的极大关注^[1].

自从 1992 年 McAllister 等人^[2]在 CVI 制备 C/C 复合材料过程中采用金属 Ni 催化以来,由于

催化剂能够提高 C 沉积速率,降低沉积温度,从而降低材料成本,因此催化剂在制备 C/C 复合材料中的作用显得越来越重要.然而,目前关于催化剂在化学液相气相沉积这一快速致密化工艺中应用的报道甚少^[3],特别是对于较大尺寸试样以及催化剂对 C/C 复合材料组织和性能影响的研究还未见报道.

本文结合化学液相气相沉积的原理和特点,在不加和加入催化剂两种条件下制备了 C/C 复合材料,对比分析了不同条件下的沉积机理、催化生长热解炭的组织结构以及热处理温度对材料组织结构和性能的影响.

1 试验

1.1 原材料

基体前驱体:甲苯,天津化学试剂六厂生产,沸点 110 °C.

预制体:圆盘状 PAN 基碳毡,体积密度 0.5 g/cm³,尺寸 $\varnothing 110$ mm $\times$ 25 mm.

催化剂:二茂铁,分子式为(C₅H₅)₂Fe,纯度(质量分数) $\geq 99.0\%$,熔点 172~174 °C,天津市博迪化工有限公司生产.

1.2 试验步骤

本研究采用中频感应反应装置,如图 1 所示.将圆盘状预制体放在石墨发热体上表面与发热体相连接,并固定在反应器底部,分别加入前驱体甲苯和含有二茂铁的甲苯溶液,沉积温度和时间设定为 1 000 °C-10 h 及 900 °C-8 h,通 N₂.为了得到比较均匀的沉积试样,升温速度不宜过快,在达到设定温度后,随着温度的变化调整升温功率并保持设定值不变,直至完成整个致密化过程.

1.3 弯曲强度测试

三点弯曲试样的尺寸为 55 mm $\times$ 10 mm $\times$ 4 mm,在 Instron 1195 试验机上进行弯曲强度测试,

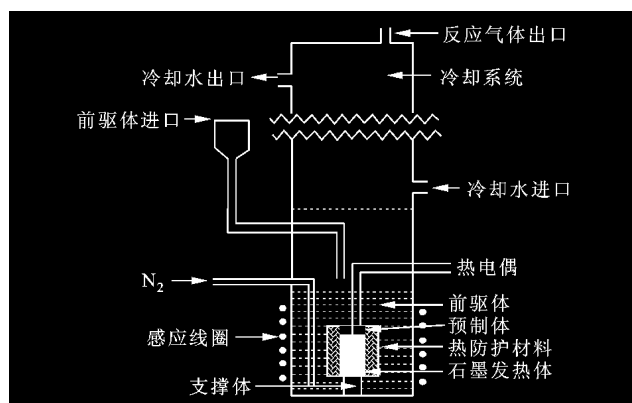


图 1 试验装置图

沿碳纤维垂直方向加载,跨距为 40 mm,测试速度为 0.5 mm/min.

1.4 显微结构测试及观察

X 射线衍射(XRD)测试:将两种不同工艺条件下制备的沉积态及热处理后的试样加工成 400 目的粉末,在 PANalytical X'pert PRO X 射线衍射仪上测其衍射图谱,根据 Mering-Maire 公式计算石墨化度 g

$$g = (0.344 - d_{002}) / (0.344 - 0.3354)$$

式中: $d_{002} = \frac{\lambda}{2\sin\theta}$, θ 为(002)晶面所对应的衍射角; λ 为入射光的波长(1.5405×10^{-10} m).

组织结构观察:试样经粗磨、细磨和抛光后置于 OLYMPUS PMG3 金相显微镜上,用正交偏光进行观察,分析试样中热解炭的组织结构和生长特征.弯曲断面用 JEOL JSM-6460 型扫描电镜观察.

2 结果与讨论

2.1 C/C 复合材料的组织结构

图 2 是未加和加入催化剂两种条件下制备的 C/C 复合材料偏光组织照片.用排水法测得两种材料的密度均为 1.67 g/cm³.由图 2a、2c 可以看出:未加催化剂的材料结构比较均匀,热解炭颗粒较大,材料内部仍有部分孔隙;在加入催化剂的条件下,由于二茂铁裂解的 Fe 颗粒弥散分散在碳纤维表面或纤维束的孔隙内,而 Fe 颗粒的存在能够增加 C 沉积时的形核点,促进热解炭的沉积,因此材料的结构均匀性有很大改善.图 2b 中热解炭组织内部出现了几层不同大小的锥状组织,且每层都由许多细小锥融并构成,纤维外围的热解炭呈明显的黑十字消光条纹,各向异性程度高,这种组织为典型的粗糙层组织.使用催化剂制备的材料组织结构显示以光滑层为主,从外观上看,热解炭呈灰色,表面光滑,光学活性小,形如光盘,热处理后易出现环形裂纹(见图 2d).

2.2 三点弯曲性能测试及分析

表 1 列出了未加与加入催化剂两种条件下制备

表 1 C/C 复合材料的性能

$t/^\circ\text{C}$	δ/MPa		E/GPa		$g/\%$	
	A	B	A	B	A	B
沉积态	77.41	58.07	26.85	10.37	41	—
2 100 °C	45.54	69.86	9.17	10.77	49	13
2 300 °C	61.34	60.08	10.86	7.83	62	20
2 500 °C	43.16	42.91	6.10	4.06	69	37

A:未加催化剂;B:加催化剂; δ :弯曲强度; E :弯曲模量.

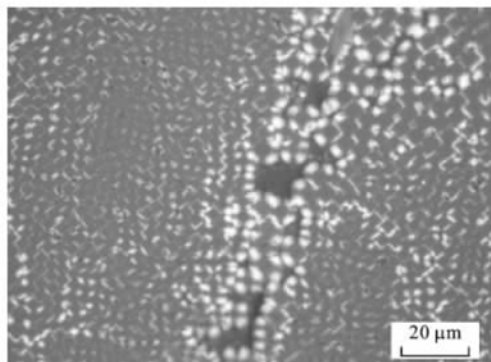
的 C/C 复合材料的性能,从中可以看出,前者的强度和模量都高于后者.经过石墨化处理后,C/C 复合材料的弯曲强度和模量都下降,这主要是因为石墨化处理后,基体的晶粒尺寸长大,裂纹不仅在界

面、而且在基体内就易萌生、分枝,这些裂纹对基体损伤大,且裂纹扩展时阻力较小,再加之纤维与基体间的间隙使得应力传递能力降低,从而导致弯曲强度和模量都降低^[4].

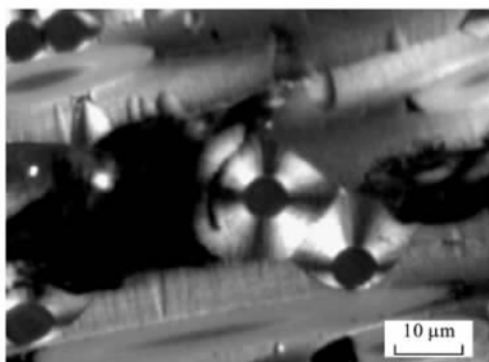
从图 3 的材料弯曲应力-应变曲线可以看出,两种条件下制备的沉积态 C/C 复合材料呈现出不同的断裂方式.未加催化剂制备的材料弯曲强度和模量较高,断裂方式主要以脆性断裂为主,材料断裂时应变较小,断裂面比较平整,只有少量纤维的拔出(见图 4a),影响材料性能的主要因素是炭层面之间的开裂(见图 4b)、材料的孔隙和内部缺陷(见图 4c)、热解炭的剥落(见图 4d)以及纤维/热解炭界面的结合强度等.加入催化剂制备的 C/C 复合材料呈假塑性断裂,断裂过程中应变较大,这样在加载过程中能够有效地传递应力,从而使裂纹在纤维/基体界面处发生偏转.扫描电镜观察发现,材料断口比较粗糙,断裂时有台阶,见图 5a,同时从图 5b 可以看出,纤维表面上包覆着层状热解炭,在层状热解炭上生长出了颗粒状热解炭.由于沉积过程中二茂铁裂解的 Fe 颗粒增加了 C 沉积时的形核点,使炭化速率加快,降低了沉积单元在固态表面发生沉积后的可塑性,因此形成颗粒状热解炭的机会增大,从而趋于生成各向同性组织结构^[5].各向同性组织的密度低,但与碳纤维的结合强度较高,界面无裂纹.这里形成的各向同性组织不是直接与碳纤维结合,而是与早期沉积的热解炭相结合,结合力较弱,断裂时直接从碳纤维上剥离,并伴随有热解炭的脱落和分层断裂,因此更易于形成台阶式断裂模式.由于加入催化剂制备的 C/C 复合材料中光滑热解炭层间的结合强度较低,基体与纤维间的界面结合也较弱,同时光滑层结构中潜在的裂纹容易使基体中的扩展裂纹发生偏转,产生剪切、剥层作用,这些都有助于材料韧性的提高^[6],因此在相同的密度和测试条件下,材料更容易发生界面破坏而使裂纹沿层间扩展.

2.3 XRD 测试

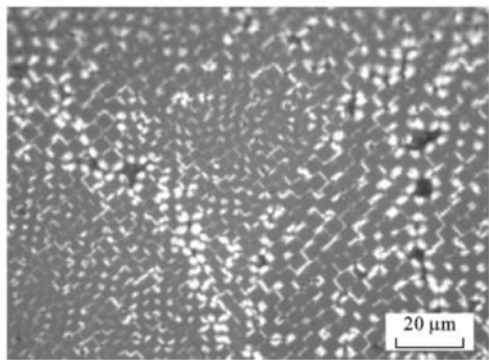
表 1 中的数据表明,经过不同温度的热处理后,



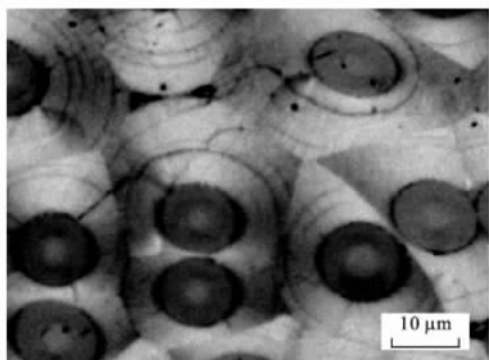
(a)未加催化剂,低倍



(b)未加催化剂,高倍



(c)加催化剂,低倍



(d)加催化剂,高倍

图 2 C/C 复合材料的偏光显微照片

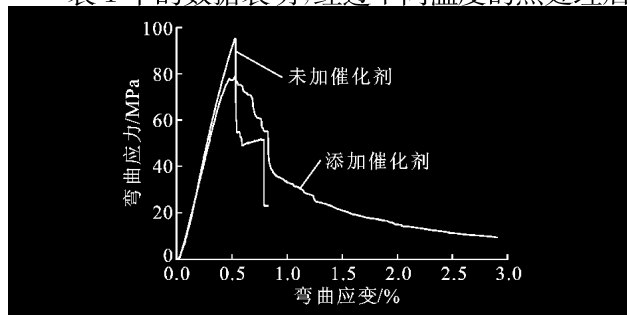
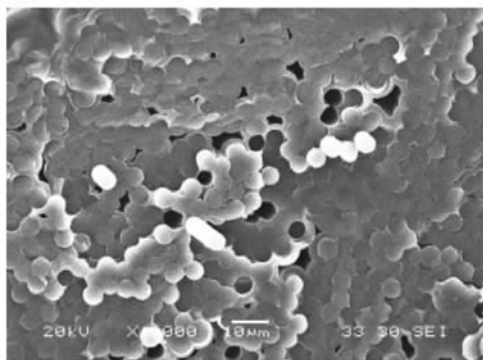


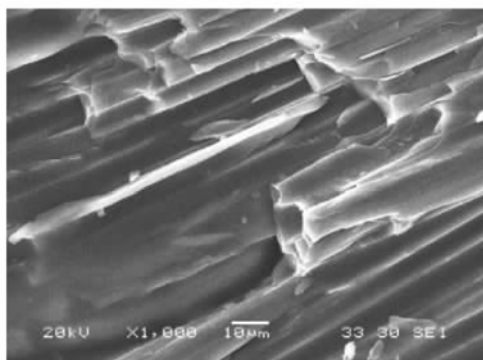
图 3 C/C 复合材料的弯曲应力-应变曲线

加与未加催化剂两种条件下制备的 C/C 复合材料的石墨化度均增加,前者石墨化度相对较低,甚至 2 500 °C 处理后的石墨化度仍小于后者未处理时的石墨化度。从图6中可以看出,这两种条件下制备的

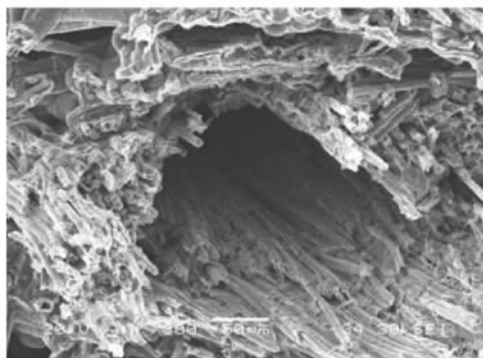
C/C 复合材料经石墨化处理后,衍射峰都变尖锐,且随热处理温度升高,衍射峰不断变窄、变尖,位置右移,峰形由非对称变得对称,但是未加催化剂的较加催化剂的衍射峰更尖锐,强度更高,说明在经过



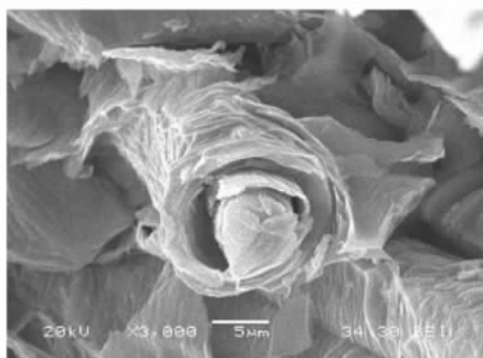
(a)少量纤维拔出



(b)炭层面间开裂

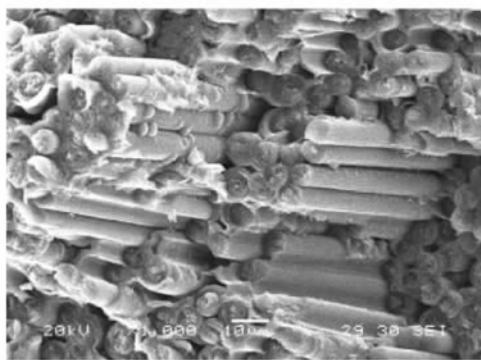


(c)孔隙与缺陷

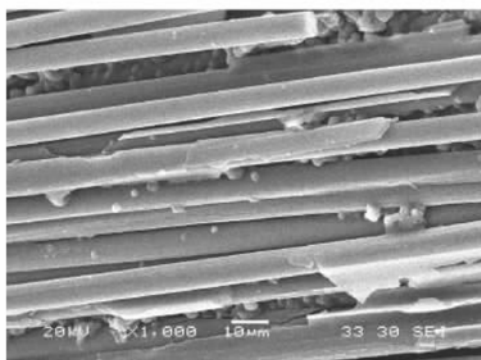


(d)热解炭的剥落

图4 未加催化剂 C/C 复合材料的断口扫描电镜照片

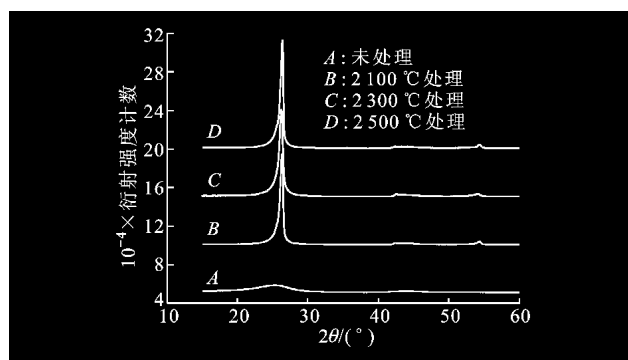


(a)台阶状粗糙断口

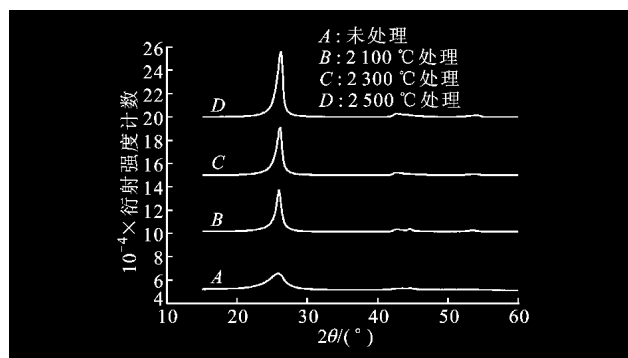


(b)层状热解炭上生长出颗粒状热解炭

图5 加催化剂 C/C 复合材料的断口扫描电镜照片



(a)未加催化剂



(b)添加催化剂

图6 不同热处理温度下 C/C 复合材料的 XRD 图谱

2 500 °C 热处理后,基体炭已接近或者说已经具有了石墨的晶体结构,但是由于加入催化剂制备的 C/C 复合材料的组织结构为不易石墨化的光滑层和各向同性热解炭,故 2 500 °C 处理后的石墨化度仍很低.初步认为,Fe 和光滑层、各向同性热解炭作为非石墨化的组元,它们的存在占据了产物的一定比例,因此使材料的石墨化度显著降低.石墨化度高有助于材料韧性的提高,但由于未加催化剂制备的材料界面结合较强(如图 4a 所示),断裂时纤维难以从基体中拔出、脱粘,所以导致材料强度提高,脆性增加.

2.4 致密化机理分析

未加催化剂 C/C 复合材料的致密化机理在以前的研究中已经揭示得比较充分:文献[7]在致密化动力学、微观组织结构分析及温度对致密化速率的影响等方面进行了深入研究;文献[8]采用双发热体来加热预制体,这对于制备 C/C 复合材料来说是一种改进,并且还分析了 C/C 复合材料的致密化机理及组织结构.但是,目前关于添加催化剂制备的 C/C 复合材料的致密化机理研究,报道还较少^[3].

催化剂的加入虽然改变了 C/C 复合材料的沉积机制,并导致沉积过程中的传热传质方式发生变化,但预制体内较大的温度梯度仍然是影响沉积过程的主要因素.由于通过催化剂二茂铁裂解的 Fe 颗粒能促进炭的扩散,从而促进了低温下前驱体气体在金属 Fe 颗粒上的裂解,因此催化剂颗粒的存在增加了炭沉积时的形核点,有利于热解炭的沉积.热解炭首先沉积在炭纤维表面和催化剂颗粒表面,随着沉积温度的提高,催化剂逐渐被热解炭所包覆并失去催化活性,沉积前沿不断向前移动,最终完成整个致密化过程.同时,催化剂在沉积过程中的催化作用属于不同物相间的多相催化,它可使反应沿一条需要活化能较低的途径进行,而反应活化能的高低决定了沉积温度和时间.根据 Arrhenius 定律,低的活化能意味着高的反应速率,由于催化方式的活化能低于非催化方式的活化能,因而该反应在以催化方式进行时的速率高于以非催化方式进行时的速率,即加入催化剂后可以在较低的沉积温度下显著提高材料的致密化速率^[9].

3 结 论

在不加和加入催化剂两种条件下制备了大尺寸

C/C 复合材料.添加催化剂制备的 C/C 复合材料组织致密,结构均匀,组织结构主要是光滑层和各向同性组织,断裂方式为台阶式假塑性断裂;不加催化剂制备的 C/C 复合材料为粗糙层和光滑层的混合组织,弯曲强度较高,材料呈脆性断裂模式.

参考文献:

- [1] Thurston G S, Suplinskas R J, Carroll T J, et al. Apparatus for densification of porous billets: USA, 5389152 [P]. 1995-02-04.
- [2] McAllister P, Wolf E E. Ni-catalyzed carbon infiltration of carbon-fiber substrates[J]. Carbon, 1992, 30 (2):189-200.
- [3] Okuno H, Trinqucoste M, Derré A, et al. Catalytic effects on carbon-carbon composites fabricated by a film boiling CVI process [J]. Journal of Materials Research, 2002, 17(8):1904-1913.
- [4] 孙万昌,李贺军,张秀莲. 高温处理对液相气化沉积炭/炭复合材料微观组织结构及力学性能的影响 [J]. 航空学报, 2002, 23(3): 276-278.
Sun Wanchang, Li Hejun, Zhang Xiulian. Influence of high temperature treatment on microstructure and mechanical properties of 2D-C/C composites prepared by liquid-vaporized processing [J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2002, 23(3): 276-278.
- [5] Sun Wanchang, Li Hejun, Han Hongmei, et al. Microstructure of the pyrocarbon matrix prepared by the CLVI process[J]. Materials Science and Engineering: A, 2004, 369(1/2): 245-249.
- [6] Sohn K Y, Oh S M, Lee J Y. Failure behavior of carbon/carbon composites prepared by chemical vapor deposition[J]. Carbon, 1988, 26(2):157-162.
- [7] Rovillain D, Trinqucoste M, Bruneton E, et al. Film boiling chemical vapor infiltration: an experimental study on carbon/carbon composite materials[J]. Carbon, 2001, 39(9):1355-1365.
- [8] Wang Jiping, Qian Junmin, Qiao Guanjun, et al. Improvement of film boiling chemical vapor infiltration process for fabrication of large size C/C composite [J]. Materials Letters, 2006, 60(9/10): 1269-1272.
- [9] 甄开吉,王国甲,毕颖丽,等. 催化作用基础[M]. 北京:科学出版社, 2005: 3-8.

(编辑 葛赵青)