

# 电热解法快速致密 C/C 复合材料研究\*

舒武炳 乔生儒 白世鸿 吕宝桐 李 玫

(西北工业大学 西安 710072)

**文 摘** 该工艺以液烃为前驱体,多孔碳坯体浸在液烃中一次完成致密化。沉积温度为 800 ~ 950 时,坯体经 2 h ~ 3 h 致密,其密度达  $1.62 \text{ g/cm}^3 \sim 1.74 \text{ g/cm}^3$ 。以环己烷为前驱体制备的 C/C 试样具有良好的耐摩擦性能,动摩擦系数为 0.2 ~ 0.4,静摩擦系数为 0.25,每次刹车磨耗为  $0.89 \mu\text{m}$ ,满足高性能刹车材料的要求。此外,该工艺所需设备结构简单,工件尺寸放大不受技术性限制,是一种很有开发价值的低成本、快速致密 C/C 材料的方法。

**关键词** C/C 复合材料,致密化,化学液气相渗入

## Research on Rapid Electro-Pyrolytic Densification for C/C Composites

Shu Wubing Qiao Shengru Bai Shihong LüBaotong Li Mei

(Northwestern Polytechnical University Xi'an 710072)

**Abstract** The electro-pyrolytic process is a new method to densify C/C composites rapidly. In this process some liquid hydrocarbons are used as precursors in which a porous carbon preform is immersed and densified at one time. The density of C/C sample densified for 2 ~ 3 hours at temperature of 800 ~ 950 can be up to  $1.60 \sim 1.74 \text{ g/cm}^3$ . The C/C sample, used cyclohexane as precursor, has good friction resistant properties. Its dynamic friction coefficient is 0.2 ~ 0.4, static friction coefficient is 0.25 and linear wear is  $0.89 \mu\text{m}/\text{braking}$ , which meet the need of advanced braking materials. In addition, simple structure of facilities, less technical restrictions on size of C/C parts show this process to be a valuable method for low cost, rapid densification for C/C composites.

**Key words** Carbon-carbon composite, Densification, Chemical liquid vapor infiltration

### 1 引言

在 C/C 复合材料制造工艺中,致密化是影响材料的质量及成本的关键步骤之一。传统的致密方法如浸渍法、气相沉积法(CVD)等将 C/C 材料致密到适用密度一般需要 4 ~ 6 个周期,耗时 600 h ~ 2 000 h,这导致 C/C 材料的成本很高,应用范围受到局限<sup>[1~3]</sup>。

为了解决这一矛盾,近 20 年来世界各国在快速制备 C/C 复合材料方面的研究极为活跃<sup>[4~7]</sup>。提

高致密化速度的思路集中有两点:一是提高碳源气体的扩散速率如强迫气流法;二是尽量避免试样表面孔隙被堵塞如热梯度法,这些方法都能显著提高 C/C 材料的致密速率。化学液气相渗入法代表了近期的研究成果,它以液态烃为碳源前驱体,碳坯体浸泡在液烃中进行沉积,沉积速度快,前驱体转化率高,是快速低成本制造 C/C 复合材料的一条新途径。目前这一方法尚处实验室研究阶段,向工业生产的转化正在进行。

收稿日期:1999-11-12;修回日期:2000-03-20

\*本课题受航空基金资助,基金号 98G53101

舒武炳,1952 年出生,副教授,主要从事树脂基复合材料和 C/C 复合材料的研究工作

本课题采用的电热解液气相沉积法与国内外报道的感应加热、芯轴加热等法<sup>[4,8]</sup>有以下几点不同:(1)设备结构简单,热效率高;(2)温度梯度沿碳坯体中心向四周分布,相应的沉积前缘由中心向四周扩展,沉积速度快;(3)对工件形状限制较小。实验表明,该方法在很短时间内一次将多孔碳坯体致密到适用密度。

## 2 实验与结果讨论

### 2.1 实验

沉积在自制的装置中进行。沉积装置包括沉积室、冷凝系统、温控系统、供电系统和保护气体系统五部分。以沸点较低的液态烃为碳源前驱体,所用液烃有环己烷(81)、煤油(150~280)、汽油(40~200)和柴油(200~350)四种,碳坯体为碳毡(厚10 mm)和树脂/碳毡固化物的一次碳化物,沉积温度为800~950。

将碳坯体装入沉积室并加液烃浸泡,向沉积室通入氮气(或氩气)数分钟,开通冷却水和电源,控制沉积温度,在适当温度下保持一定时间。虽然液烃都是易燃物质,只要不让空气进入沉积室,沉积过程是很安全的。

### 2.2 实验原理与沉积机理

本实验方法属冷壁热梯度化学液气相渗入法。在沉积温度下,炽热的碳坯体加热周围的液烃使其沸腾,强对流换热使碳坯体冷却,使坯体由里向外产生较大的温度梯度。当温度升到一定高度时,靠近坯体的液烃气化产生一层气体隔离膜,气态烃分子在浓度差的驱动下不断向坯体孔内扩散并分解、沉积到高温区。随着碳的沉积,沉积前缘密度增加,导热性提高,温度升高到沉积温度范围,沉积前缘不断向前推进直到外表面,从而保证碳在坯体内的沉积由里向外推进,一次沉积获得密度均匀的C/C复合材料。

### 2.3 沉积工艺

在常压下,考察了温度与时间对沉积效果的影响。根据热力学计算,有机烃分子热解成碳的温度在800~900之间,实验发现,在600左右(碳坯体发红)碳的沉积已经发生,800下沉积速率相当快,950以上沉积速度过快出现纯碳堆积于坯体

表面,试样截面增大现象。

表1列出了有关沉积速率的研究数据。以环己烷和煤油为前驱体沉积时,在一定温度下试样密度均随沉积时间(实验时间内)的增加而增大。当密度达到 $1.5 \text{ g/cm}^3$ 后,增长趋缓。

表1 沉积条件对试样密度的影响\*

Tab.1 Effect of densifying process on density of C/C sample\*

序号	前驱体	温度/	时间/min	密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
1	环己烷	800	20	1.24
2	环己烷	800	40	1.34
3	环己烷	800	60	1.55
4	环己烷	800	80	1.61
5	煤油	800	30	1.01
6	煤油	800	60	1.39
7	煤油	800	90	1.55
8	煤油	800	120	1.58

\*试样坯体为新酚II/碳毡碳化物,密度 $=0.61 \text{ g/cm}^3$ 。

以环己烷为前驱体上述坯体在900下沉积40 min,密度达 $1.42 \text{ g/cm}^3$ 。一次以煤油为前驱体的沉积实验中,上述坯体在950~1000下沉积20 min,其密度达到 $1.57 \text{ g/cm}^3$ 。试样截面尺寸由 $4.2 \text{ mm} \times 8.6 \text{ mm}$ (厚 $\times$ 宽)增至 $10.0 \text{ mm} \times 11.5 \text{ mm}$ 。由于表面迅速被覆盖,试样内部存在明显孔隙。为保证试样密度均匀,选用了较温和的沉积工艺:600/1 h + 800~900/1.5 h~2 h。

以碳毡(密度为 $0.15 \text{ g/cm}^3$ ,截面尺寸为 $11 \text{ mm} \times 17 \text{ mm}$ )为坯体,环己烷为前驱体,经600/1 h + 900/1.5 h沉积,试样密度为 $1.74 \text{ g/cm}^3$ 。当然,沉积时间是针对坯体厚度 $4 \text{ mm} \sim 10 \text{ mm}$ 制定的,随着试样厚度增加,时间需适当延长。

在常压下,温度是影响沉积速度以及密度均匀性的显著因素。沉积温度是指沉积区的温度,由于试样厚度方向的温度梯度大( $500 \text{ /cm}$ 左右),沉积带不断在移动,一般热电偶只能固定在某一点,不能随沉积前缘移动,产生不可忽视的误差,因此适当的沉积温度须根据实验条件反复实验来确定。

### 2.4 碳源前驱体

适用的前驱体应具有适当的沸点,不含或少含杂原子的液态烃。上述四种前驱体中,环己烷纯度高,沸点低(81℃),是公认的理想前驱体,其热解成碳机理比较清楚。由于沸点离分解温度较远,环己烷可以长时间受热而不变质,转化率达20%~30%。其余三种燃油均为分子量不等的同系烃混合物,虽然都能快速沉积碳机体,但终沸点较高,尤其是柴油(200~350℃)某些成分的沸点已接近分解温度,经2h~3h沉积受热后,剩余物粘度明显增

大,并有焦油状物质和粗颗粒碳沉淀。这种碳粒一旦粘到坯体表面,就堵塞孔隙,并以它为核形成碳瘤,严重影响试样的质量,所以无论采用哪种前驱体,均应设置过滤装置以滤除液烃中的固体碳粒子,保证沉积顺利进行。

## 2.5 C/C试样的摩擦磨损性能

对未经石墨化处理的C/C试样进行了摩擦磨损性能测试,结果列于表2。

表2 C/C试样的摩擦磨损性能\*  
Tab.2 Properties of C/C samples\*

项目	热导率 / W·(m·K) <sup>-1</sup>	线膨胀系数 / 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>	动摩擦系数	静摩擦系数	试样减薄 / μm
测试温度	400	100 ~ 1 000	室温	室温	室温
设备	LTC-85型 激光热导仪	SRP-800石墨电极 热膨胀系数仪	MM-1000 磨损摩擦仪	MM-1000 磨损摩擦仪	MM-1000 磨损摩擦仪
测试值	20.16	0.45	0.20~0.40	0.25	0.89**

\* 试样坯体为碳毡,前驱体为环己烷,密度1.62 g/cm<sup>3</sup>; \*\* 为刹车48次后每次的平均值,刹车比压为0.5 MPa~0.8 MPa,转速为2 000 r/min~8 000 r/min,摩擦片平均线速度为10 m/s~26 m/s。

结果表明,C/C试样具有较低的热膨胀系数,较低的磨损量和适当的摩擦系数,超过了作为汽车、火车等用途对刹车片材料的性能要求。

## 3 结论

本方法可将多孔碳坯体在2.5 h内致密到密度达1.62 g/cm<sup>3</sup>~1.74 g/cm<sup>3</sup>,所制成的C/C复合材料成本低,摩擦磨损性能满足刹车片材料的要求,是一种很有开发价值的C/C复合材料的致密方法。

### 参考文献

- 1 Golecki, Morris R C, Natasimhan D, Clements N. Rapid densification of porous carbon-carbon composites by thermal-gradient chemical vapor infiltration. Appl. Phys. Lett., 1995;66(18):2 334~2 336
- 2 Economy J, Jung H, Gøgeva T. A one-step process for

fabrication of carbon-carbon composites. Carbon, 1992; 30(1):81~85

- 3 郭正,赵稼祥. 碳/碳复合材料的研究与发展. 宇航材料工艺,1995;(5):1~7
- 4 Michel Houdayer et al. Process for the densification of a porous structure. United States Patent, Patent Number: 4 472 452
- 5 Peter Reagan. A new process for the low-cost production of ceramic, Metal and Carbon Matrix Composites. Material Technology, 1994; (9): 25~30
- 6 Sundar V et al. Faster production process cut CCC cost. J. Mater. Res., 1995; 10(6):1 469~1 476
- 7 杨爱玉,王者辉. 国外C/C复合材料致密化工艺的最新进展. 宇航材料工艺,1997;(4):20~33
- 8 张晓虎,霍肖旭,马伯信. 化学液气相渗透致密快速制备碳/碳复合材料. 新型碳材料,1999;14(3):1~6

在具体实验中,我们采用改变基底电导率为第一系列样品。基底电导率的改变,意味着电磁波在复合手性材料中衰减速度的改变。手性螺旋体之间的耦合及手性螺旋体与基体之间的耦合所产生的磁偶极矩和电偶极矩随基底电导率的改变相应地增强或减弱。随基底电导率的增加,由耦合产生的电偶极矩和磁偶极矩在螺旋体上激发的电流会迅速衰减。手性螺旋体之间的耦合及手性螺旋体与基体之间的耦合因电流的迅速衰减变得更加强烈。这种作用的结果使电磁波在复合手性材料中被迅速吸收从而使复合手性材料表现出良好的吸波性能。第二系列样品中,我们改变了基底中  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  铁氧体的质量分数。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  铁氧体是一种无机铁电物质,具有较高的介电系数。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  铁氧体在基底中的改变使得复合手性材料的电磁参量相应改变。基底中  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  铁氧体含量的增加,使复合手性材料的介电系数得以提高。因此提高了电磁波在复合手性材料内部的介电损耗,加速了电磁波在复合手性材料内部的衰减。另外,金属螺旋体上产生的耦合电容,耦合电感随基底介电系数的增加而增大。这样复合手性材料对电磁波的吸收进一步加强。从我们所得到的实验曲线中可以看出随基底中  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  铁氧体含量的增加,复合手性材料的介电系数增大,手性材料对电磁波的吸收加强。但是复合手性材料基底中  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  铁氧体含量应当适量,即  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  铁氧体在基底中的含量存在一个临界点。高于或低于这个临界点都会使复合手性材料表现出较差的吸波性能。在我们所做的实验中,我们得出  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  铁氧体掺杂比为 25% 的复合手性材料吸波性最好,在该掺杂比附近有一临界匹配点。

同样在第三系列样品中,我们通过改变基底中 Mn - Zn 铁氧体的含量来调节复合手性材料的性能。Mn - Zn 铁氧体是一种无机磁性材料,它具有较大的磁导率  $\mu$ 。它的加入使复合手性材料的磁损耗增强。金属螺旋体上产生的耦合电容,耦合电感随基底磁导率  $\mu$  的增加而增大。这样通过调节基底中 Mn - Zn 铁氧体的含量使复合手性材料的吸波性能得以增强。在具体实验中,我们使 Mn - Zn 铁氧体

在基底中的含量从 20% 到 35% 之间变动。我们得出,在 30% 掺杂比附近有一临界点。Mn - Zn 铁氧体在基底中的含量小于和大于该临界点时,复合手性材料的吸波性减弱。这说明 Mn - Zn 铁氧体在基体中的含量要适当。

#### 4 结论

从实验结果及分析中看出,改变复合手性材料的基底电导率以及基底中铁电、铁磁性物质的含量都可作为调节复合手性材料吸波性能的一种手段。适当改变基底电导率或掺杂铁电、铁磁性物质可有效降低复合手性材料的反射率。改变基底性能是继通过改变手性螺旋体之后又一种用来调节复合手性材料的吸波性能的有效途径。且我们所使用的基底是轻质高分子化合物聚苯胺,易于制备。因此通过改变基底性能来调节复合手性材料的吸波性能是切实可行的方法,为研制高效、宽频、轻质的吸波材料提供了切实可行的思路。

#### 参考文献

- 1 Winkler M N. An experimental investigation of some models for optical activity. *J. Phys. Chem.*, 1956:1 656 ~ 1 659
- 2 Varadan V V, Ro R, Varadan V K. Measurement of the electromagnetic properties of chiral composite materials in 8 - 40GHz range. *Radio Science*, 1994; 29: 9 ~ 22
- 3 Guire T, Varadan V V, Varadan V K. Influence of chirality on reflection of EM waves by planar dielectric slab. *IEEE. Trans. Electroman. Compat.*, 1990; 32: 300 ~ 303
- 4 Sun G C, Yao K L, Liu Z L, Huang Q L. A study on measuring the electromagnetic parameters of chiral materials. *J. Physics D: Applied Physics*, 1998; 31(17): 2 109 ~ 2 111
- 5 李玉莹,刘祖黎,潘华锦. 不同螺旋体浓度旋波介质吸波性能的研究. *宇航材料工艺*, 2000; 30(1): 46 ~ 49
- 6 Alfred J B, Karl R C. An approximate model for artificial chiral material. *IEEE. Trans. on Antennas & Propagation*, 1994; 42(12): 1 592 ~ 1 598
- 7 李玉莹,刘祖黎,潘华锦等. Mn - Zn 铁氧体聚苯胺复合旋波介质的特性研究. *华中理工大学学报*, 1998; 26(3): 16 ~ 18
- 8 李玉莹. 复合手性吸波材料的研制和特性研究. 华中理工大学硕士学位论文, 1999