

一种快速制备 C/C 材料方法的探索研究

张晓虎 霍肖旭 马伯信

(陕西非金属材料工艺研究所 西安 710025)

文 摘 介绍了一种新的 C/C 材料制备方法——快速化学液气相渗透致密法。利用该技术,采用碳毡作预制体,以两种液态低分子有机物作碳源前驱体,沉积时间在 3 h 内,沉积温度在 900 ~ 1100 范围内可获得密度达 1.74 g/cm³ 的 C/C 材料。碳纤维表面最大沉积速率可达 64 μm/h,比传统的等温 CVI 沉积速率(0.1 μm/h ~ 0.25 μm/h)提高了 200 倍以上,并初步分析了该技术快速致密多孔预制体的机理。

关键词 C/C 材料,化学液气相渗透,快速致密,液态前驱体,机理

A New Rapid Densification Process For Preparation of Carbon-carbon Composites

Zhang Xiaohu Huo Xiaoxu Ma Boxin

(Shanxi Research Institute of Non-metal Materials Technology Xi an 710025)

Abstract A novel method called chemical liquid - vapor infiltration densification (CLVD) is studied which is used for the preparation of C/C composites. C/C composites with density as high as 1.74 g/cm³ were obtained within 3 hours by the new process. Carbon felt disk preforms have been densified in a liquid carbon source. The liquid precursors studied in the present work include CYH and KEE. The disks were heated by radiation to temperatures from 800 to 980 with certain inside-out thermal gradient and were then immersed in liquid precursor in a water-cooled chamber. The highest deposition rate obtained in this study was 64 μm/h which was over 200 times of typical value of 0.1 μm/h ~ 0.25 μm/h for the ICVI process in the temperature range from 900 to 1100 . The mechanism for rapid densification of the method is also discussed in this paper.

Key words C/C, Chemical liquid-vapor infiltration, Rapid densification, Liquid carbon source, Mechanism

1 引言

C/C 复合材料由于其卓越的高温力学及热学性能,而成为最理想的航天航空用热结构材料。目前,由于采用传统的两种致密化工艺——化学气相法和液相浸渍法,要经上千小时的致密化周期才能获得高密度 C/C 材料(因为前者沉积速率低,而后者需

多次循环)。这两种致密化工艺的长周期是 C/C 材料成本居高不下的最重要的原因^[1],也限制了 C/C 的进一步发展应用。尽管采用热梯度 CVI 法和强制流热梯度化学气相渗透法 (FCVI) 也能缩短 C/C 周期^[2,3],但是,一种由法国人发明新工艺^[4],我们称之为快速化学液气相渗透致密的 C/C 致密化工艺,

收稿日期:1999-05-17

张晓虎,1969 年出生,硕士,主要从事 C/C 复合材料的研究工作

沉积速率更快,设备操作更简单;可克服化学气相法和液相浸渍工艺的部分缺点,其最大优点是可显著降低 C/C 制造周期。该新工艺最成功的应用典范是美国 Textron 公司在工艺时间 8 h 内,制造出密度达 1.85 g/cm^3 的 C/C 刹车盘(330 mm)。

这种快速化学液气相渗透致密化技术的基本原理,在文献[5]中有描述。由于该技术采用液态低分子有机物作前驱体,将碳毡浸泡其中,一方面,在沉积过程中预制体周围有大量液体存在;另一方面,高温状态下,液态碳源的沸腾汽化造成预制体内部显著的液气相作用。因此,在这种沉积环境中,基体碳的沉积模式既不同于化学气相沉积或渗透,也不同于液相浸渍。基于此,将这种特殊的沉积过程称为化学液气相渗透致密(Chemical liquid-vapor infiltration densification,以下简称 CLVD)。

本文采用自制的沉积设备,探索了这种 C/C 制备新工艺的沉积过程,并分析了这种新工艺能快速致密的机理。

2 实验与结果

2.1 实验

沉积系统结构图如图 1 所示。

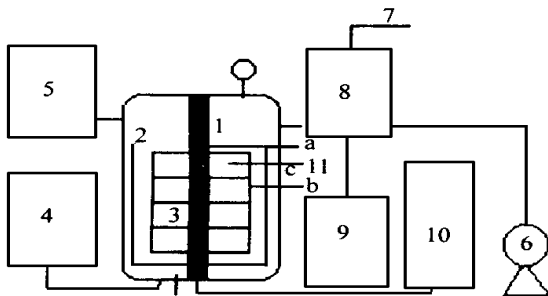


图 1 CLVD 沉积系统结构

Fig. 1 Schematic diagram of the rapid CLVD reactor

1—发热系统;2—沉积室;3—预制体;4—补液系统;
5—储液器;6—压力调节器;7—排气通道;8—冷凝器;
9—回收器;10—控制系统;11(a,b,c)—热电偶。

采用两种液态低分子有机物(CYH 及 KEE)作碳源前驱体,碳毡(0.12 g/cm^3)作预制体。预制体尺寸:外径 160 mm,内径 80 mm,厚 10 mm。多个预制体套在通电的发热体上。在 $900 \sim 1100$ 内,

于水冷反应室中沉积 3 h。采用辐射式电阻连续加热。通过调整工作电流和电压可获得 $8.4 \text{ kW} \sim 14.5 \text{ kW}$ 的加热功率。沿预制件径向范围内可形成 $800 \sim 980$ 的热梯度,可由布置在径向的热电偶测出。预制件最外面的热电偶确定反应的终点。

将预制件浸泡在液体碳源中,调节加热功率,使液态碳源前驱体的温度到达沸点,此时,开始沸腾汽化;随沉积温度的提高,液体剧烈沸腾,当达到碳源分解温度时,开始热解反应。由于热梯度的原因,热解碳最先在预制件内部(芯部)沉积,沉积带逐渐由内向外推进,直至预制件内外热梯度消失,整个预制体达到致密化。

2.2 材料性能

表 1 列出了该技术操作条件及所获材料的一些性能如体积密度、孔隙率。

表 1 实验条件及材料性能

Tab. 1 Operating condition and properties of the densified composites

| 序号 | 沉积时间 /h | 沉积温度 / | 密度 / g cm^{-3} | 孔隙率 /% |
|-----|------------|-----------|----------------------------|-----------|
| KEE | | | | |
| K-9 | 2.75 | >940 | 1.74 | 10.00 |
| K-3 | 2.5 | >970 | 1.71 | 11.16 |
| K-7 | 1.5 | >950 | 1.67 | 11.56 |
| K-6 | 1.0 | >920 | 1.34 | 31.55 |
| CYH | | | | |
| C-7 | 0.7 | >980 | 1.48 | 26.00 |
| C-8 | 0.7 | >960 | 1.51 | 23.26 |
| C-4 | 0.7 | >940 | 1.44 | 27.68 |

初步的沉积实验表明,在 940 以上的温度,适合碳的沉积。采用煤油作前驱体,在沉积 3 h 内,基体材料密度由 0.12 g/cm^3 提高到 1.74 g/cm^3 。表 2 显示了预制体宏观增重速率,碳纤维表面微观沉积速率及沿预制体径向的沉积带宏观推进速度。在沉积条件下,最大增重速率为 0.72 g/min ,平均值为 0.54 g/min ,其中碳纤维表面沉积速率最高为 $64 \mu\text{m/h}$,和传统的 ICVI 相比,沉积速率提高 200 多倍,

宇航材料工艺 2000 年 第 1 期

充分显示了该致密化技术的快速高效性。

表2 采用 CLVD 工艺的沉积效率

Tab.2 Efficiency of densification by CLVD process

| 序号 | 增重速率 /g min ⁻¹ | 沉积速率 /μm h ⁻¹ | 推进速度 /mm h ⁻¹ |
|-----|------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| K-9 | 0.54 | 49 | 2.37 |
| K-3 | 0.50 | 46 | 2.44 |
| K-7 | 0.45 | 41 | 1.64 |
| K-6 | 0.47 | 44 | 2.19 |
| C-7 | 0.64 | 56 | 2.53 |
| C-8 | 0.72 | 64 | 1.96 |
| C-4 | 0.52 | 53 | 2.51 |

3 机理简析

与传统的气相法工艺相比,化学液气相渗透致密技术,最大区别在于预制体浸泡在液体碳源中,基质材料直接与碳源相接触,因此,和气相沉积相比,导致沉积的内环境发生了根本性的改变。具体来讲,气相沉积体系中,仅有气固两相间的作用,其质量传输过程及化学反应均在这种环境下进行,由于质量传输过程(扩散速率)控制整个沉积过程,因此气相法工艺周期很长。

而化学液气相渗透则不同,体系中液、气、固三相并存,因而沉积过程必然受到三种界面作用的影响,即液—气、液—固、气—固相之间的相互作用。一方面,液态碳源同预制件充分接触后,液体分子充分充满了预制件各孔道内,相当于预制体内的每根纤维被液体碳源重重“包围”。另一方面,由于在反应温度(沉积温度)下预制体范围内,存在强烈的液体沸腾作用。碳纤维表面附近的区域,碳源及各种反应物的浓度很高,致使化学反应速率很快。由于液体碳源的强烈沸腾、汽化等导致显著的液气相作用,在靠近发热体的区域形成了一个由液气膜组成的过度区域(如图2所示)。在过度区域中的反应物的浓度要比液膜以外的碳源区的反应物浓度低得多。因此,在碳源区和沉积区(过度区)之间形成了巨大的浓度梯度,这种浓度梯度驱动力导致形成了反应物由碳源区向沉积区的高速扩散或快速渗透。随着反应不断进行,碳源不断消耗,加大了源区与沉积区的浓度梯度,同时也加大了高速扩散的驱动力,

宇航材料工艺 2000年 第1期

而且碳源分子富集在纤维周围,可以认为碳源分子的扩散路径极短,扩散很快。因此,在液气相反应介质中形成的高速短程扩散流,使得沉积过程不再受碳源的质量传输速率控制。另外,从反应动力学角度看,CYH热解反应的活化能很大(>165 kJ/mol)^[6],高活化能使得沉积速率主要取决于与碳沉积有关的化学反应速率(热解成碳的反应速率或表面化学吸附速率),即沉积过程受控于化学反应动力学。此外,由于预制体内大的温度梯度和碳源的高速扩散作用,在这种工艺中,没有“表面结壳”现象,这样,沉积区域可稳定地由内向外推进,同时温度梯度随预制体致密化程度提高而逐渐减小,直至整个预制体完全致密化。

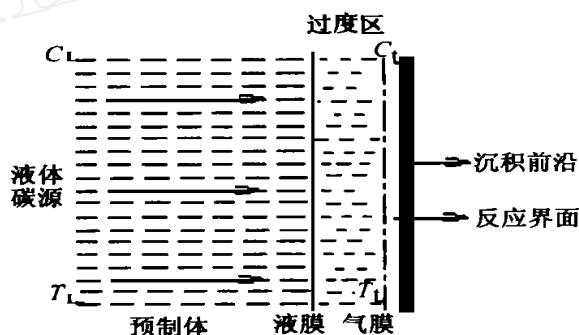


图2 沉积区域内高速扩散流的形成

Fig.2 The formation of a high diffusion flux in liquid-vapor reactive medium during densification

C_L 为预制件外液体浓度; C_G 为沉积前沿碳源浓度;

T_L 为预制件外碳源温度; T_G 为沉积前沿温度;

$$C = (C_L - C_G) \gg 0; \quad T = (T_L - T_G) > 800 \sim 900。$$

4 结论

(1) 与传统致密化工艺相比,新的 C/C 致密化工艺——CLVD 能快速高效致密多孔基质材料,致密化时间下降 2 个数量级以上;其最大增重速率为 0.72 g/min,最高沉积速率为 64 μm/h,该沉积速率是传统等温 CVI(0.1 μm/h ~ 0.25 μm/h) 的 200 倍以上。

(2) 利用辐射式电阻加热沉积设备系统,能实现 CLVD 技术。

(3) 采用两种液态碳源前驱体进行快速沉积实验,在 900 ~ 1100 范围内,沉积 3 h 内获得了密度达 1.74 g/cm³ 的 C/C 材料。

(下转第 33 页)

出发,通过熔融纺丝、不熔化处理、烧成,制备出了强度 1.2 GPa ~ 1.6 GPa、电阻率为 $10^{-2} \text{ cm} \sim 10^5 \text{ cm}$ 且连续可调的掺混型 SiC 陶瓷纤维。将所制备的掺混型 SiC 纤维正交铺排在 180 mm × 180 mm 的铝板上,与一定比例的环氧树脂复合,制得厚度为 4 mm 的结构吸波材料,采用空间样板移动法对其雷达吸波特性进行测试,结果见图 5。可以看出,这种掺混型 SiC 纤维具有良好的雷达吸波性能。

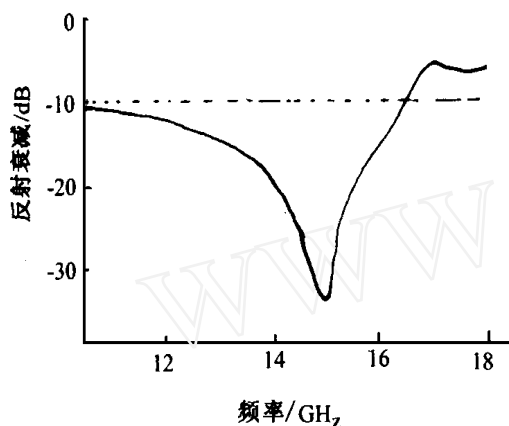


图 5 结构吸波材料的雷达吸波特性
Fig. 5 Characteristics of radar absorption for structural materials

4 结论

(上接第 29 页)

(4) 该技术能快速致密的原因,一是化学反应在液气相介质中进行,二是碳源的高速短程扩散使致密过程受控于化学反应动力学。

(5) 该技术是一条新的 C/C 制备技术途径,其成功应用将使 C/C 材料成本急剧下降。

致谢 此项 C/C 制备新技术的研究课题,得到了陕西非金属材料工艺研究所王抗利高工、崔红博士、苏君明高工、闫桂沈高工、刘红林工程师等同志的有力支持和多方指点,在此表示感谢。

参考文献

1 Savage G. Carbon-carbon Composites, England: Chapman & Hall, 1993

(1) PCS/ 纳米 Ti 的热裂解过程分为有机高分子转变为无机无定形态和无定形态生长为微晶态两步。500 ~ 700 是 PCS 裂解最迅速的阶段,到 700 时已基本完成有机高分子向无机无定形态的转变。

(2) 低的升温速率有利于得到高的陶瓷产率,升温速率主要影响 PCS 的热解失重过程中有机高分子向无机无定形态的转变。

(3) 保护气氛对纳米 Ti 在热解产物内的主要存在形式有很大影响。保护气氛为氮气或氩气时 Ti 的裂解产物为 TiN,氩气时为 TiC。

(4) 从掺混纳米 Ti 的 PCS 出发,通过熔融纺丝、不熔化处理、烧成,制备的掺混型 SiC 纤维具有良好的雷达吸波特性。

参考文献

- 1 Yajima S, Okamura K, Omori M. J. Am. Ceram. Soc., 1976;59(7~8): 324
- 2 Yamamura T, Ishikawa T, Shibuya M. US 5 094 907, 1992
- 3 Yajima S, Hasegawa Y, Hayashi J. J. Mater. Sci., 1978;13(12): 2 569
- 4 冯春祥,杨一明,陆逸,宋永才.国防科技大学学报,1993;(1):66
- 5 王军.国防科技大学博士学位论文,1997

2 Goleck I, Morris R C. Rapid densification of porous carbon-carbon composites by thermal-gradient CVI. App. Phys. Letter, 1995; 66(18): 2 334 ~ 2 336

3 Lewis J S, Jackey W J, Vaidyaraman S. Model for prediction of matrix microstructure for C/C composites prepared by forced flow-thermal gradient CVI. Carbon, 1997;35(1): 103 ~ 112

4 US patent 4 472 454, 1984

5 Bruneton E, Nancy B, Oberlin A. Carbon-carbon composites prepared by a rapid densification process I: Synthesis and physico-chemical data. Carbon, 1997;35(10): 1 593

6 Stan Aribike D, Alfred A Susu. Kinetics of the pyrolysis of cyclohexane using the pulse technique. Ind. Eng. Chem. Res., 1988; 27: 915 ~ 920