

碳布缝合预制体孔隙与热解碳沉积时 变相依的多尺度研究

房金铭¹ 许正辉¹ 张中伟¹ 李爱军² 汤哲鹏²

(1 航天材料及工艺研究所,先进功能复合材料技术重点实验室,北京 100076)

(2 上海大学复合材料中心,上海 200072)

文 摘 以甲烷为前驱体,碳布缝合织物为预制体,采用等温化学气相渗透(ICVI)工艺,在1368 K温度和1 s滞留时间下制备了C/C复合材料。采用压汞仪表征不同致密化时间下预制体的孔隙分布,采用偏光显微镜观察热解碳的结构。结果表明:预制体的孔隙分布呈现多峰分布,热解碳的沉积速率与 $[A/V]$ 值成反比,热解碳的结构与预制体的比表面积相关,沉积初期比表面积较大时,得到的热解碳结构为各相同性和低织构热解碳,随着沉积的进行,比表面积逐渐减小,在纤维束的边沿等部位出现了高织构热解碳。

关键词 碳布缝合预制体,等温化学气相渗透(ICVI),孔隙变化, $[A/V]$,热解碳结构

中图分类号:TB3

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2015.05.007

Multi-Scale Relationship of Pores in Carbon Cloth Stitched Preform and Deposition of Pyrocarbon

FANG Jinming¹ XU Zhenghui¹ ZHANG Zhongwei¹ LI Aijun² TANG Zhepeng²

(1 National Key Laboratory of Advanced Functional Composites Materials,
Aerospace Research Institute Materials & Processing, Beijing 100076)

(2. Research Center for Composite Materials, Shanghai University, Shanghai 200072)

Abstract Isothermal chemical vapor infiltration(ICVI) was used to study carbon cloth stitched preform densification process, methane was the precursor, at the temperature of 1368 K and residence time of 1 s. Carbon cloth stitched preform porosity distribution under different time was characterized by mercury porosimetry, and the pyrocarbon structure was observed by PLM. It is found that the porosity presented multipieck shape, and pyrocarbon deposition rate and $[A/V]$ value showed an inverse correlation throughout the whole study process. The texture of the pyrocarbon had a relationship with the specific surface area. Isotropic and low textured pyrocarbon was first got at the initial of infiltration, then high textured pyrocarbon was discovered at larger size pores like the edge of the bundle.

Key words Carbon cloth stitched preform, Chemical vapor infiltration(CVI), Porosity variation, $[A/V]$, Pyrocarbon structure

0 引言

C/C复合材料是军工领域一种重要的复合材料,拥有高比模量、高比强度、耐热温度高、热胀系数小等特点^[1-2]。C/C复合材料在民用领域最为广泛的应用是飞机刹车盘,此时所用的纤维预制体多为碳毡,Hüttinger课题组^[3-6]曾多次采用多孔陶瓷、毛细管、碳毡等对CVI致密化机理进行了深入而系统的研究,随着C/C复合材料的应用范围愈加广泛,碳毡已

不能完全满足需求,当把C/C复合材料作为结构件时,提高碳纤维的含量并尽可能用连续的长纤维能使材料具有更好的力学性能,但是高的纤维体积含量通常会增加致密化的难度,无论是采用浸渍碳化法还是化学气相渗透法,高的纤维体积含量都会出现内部致密化困难的现象。碳布缝合预制体不仅具有较高的纤维体积含量^[7],形状保持率较高。但是这类预制体的孔隙结构较为复杂,白瑞成等^[8]曾研究过碳布

叠层预制体,并对其内部孔隙进行了分类:纤维束内的孔隙约为 $1 \sim 10 \mu\text{m}$,纤维束间的孔隙约为 $50 \sim 500 \mu\text{m}$,相邻碳布层间的孔隙则一般大于 $500 \mu\text{m}$ 。碳布缝合预制体与碳布叠层相比增加了 z 向缝合线,从而使孔隙结构更加复杂, z 向缝合线一方面使层间和层内的部分孔隙变小,另一方面又会造成孔隙更大的 z 向穿刺孔。在 CVI 工艺中,孔隙结构的不同会造成沉积速率的差异^[9-14],甚至会影响生成热解碳的结构,因而有必要对孔隙结构的致密化过程进行深入研究,了解其在整个 CVI 工艺中的致密化特点,为制定合理的致密化工艺提供基础。

1 实验

1.1 原料

先驱体:甲烷,纯度为 99.99%;预制体:碳布缝合预制体,尺寸为 $150 \text{ mm} \times 15 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$ 。

1.2 仪器设备

自制等温 CVI 炉,温度上限 1473.15 K ;实验装置如图 1 所示,该装置采用下端进气上端排气,预制体放入石墨模具中,整个实验模具处于炉体的恒温区内。压汞仪(美国康塔仪器有限公司 Poremaster 60-GT,0.2-20000 psi);偏光显微镜(莱卡 DM2500P)。

1.3 实验过程

为了研究碳布缝合预制体在 CVI 工艺中的致密化特点,选用了一种缝合预制体在一定条件下进行不同时间的致密化。沉积温度为 1368 K ,滞留时间为 1 s 。预制体沉积时间分别为 10、20、30、40、80、120 h。将沉积不同时间的材料切样,用压汞法测表面积、孔容、及孔径分布。将沉积样切成小块,经粗磨、细磨及抛光后采用 PLM 进行热解碳的微观结构进行观察。

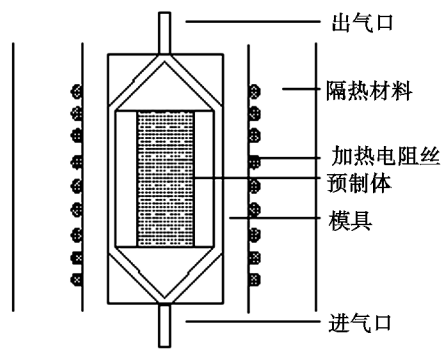


图 1 实验装置图
Fig. 1 Experimental apparatus figure

2 结果与讨论

2.1 致密化过程中的孔隙分布的变化

对预制体进行了 10、20、30、40、80、120 h 的致密化,把增重率作为衡量致密化效果的一个指标,得到了随时间变化的致密化效率曲线(图 2),能够看出,

前期的致密化效率较高,30 h 是致密化速率拐点,30 h 后的致密化速率有了明显的下降。

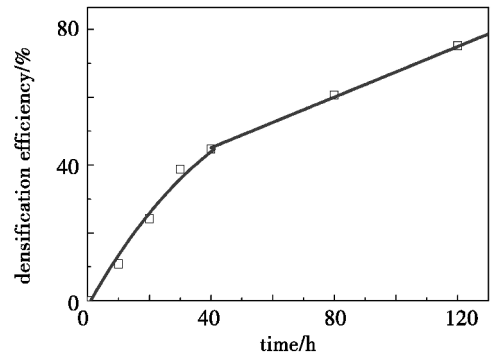


图 2 制体的增重曲线

Fig. 2 Weight increase curve

将试样进行压汞测试,得到了孔径分布随时间的变化图(图 3),纵坐标为孔体积对孔直径的对数的微分,横坐标为孔径。在沉积时间 10 h 时,纤维表面形成的热解碳仍然较薄,此时的分布曲线基本可以反映碳布缝合预制体的孔径分布,可见碳布缝合预制体的孔径呈现多尺度分布。根据所得结果,可将缝合预制体中的孔隙大致分为三类: $r < 10 \mu\text{m}$ 的小孔, $10 \mu\text{m} < r < 100 \mu\text{m}$ 的中孔,以及 $r > 100 \mu\text{m}$ 的大孔。在致密化过程中,随着时间的推移,孔径分布逐渐变化:在前 30 h, $r < 10 \mu\text{m}$ 的小孔得到了快速填充,致密化 40 h 后,微孔所剩无几;大孔及中孔的孔径在前 20 h 变化不大,30 ~ 80 h 是大孔及中孔迅速减小的时期,80 ~ 120 h 期间,小孔已基本已全部致密化,此时大孔也逐渐变成中孔,但是变化过程已十分缓慢。通过对碳布缝合孔隙结构的分析可知, $r < 10 \mu\text{m}$ 的小孔主要来自纤维束内,中孔和大孔主要来自束间、层间以及 z 向缝合孔。由此可知,束内孔隙的闭合使沉积速率发生转折。沉积速率的变化主要来自比表面积发生的改变,假设每根纤维在纤维束内规整排列,可以大致算出束内与束间比表面积的差异。

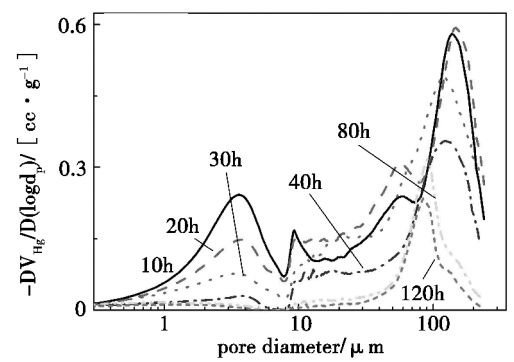


图 3 孔径分布随沉积时间变化曲线

Fig. 3 Pore distribution profiles with variable deposition times

通过显微镜的观察可知纤维在束内的排列类似图 4 所示的类似六边形的形状,根据真实纤维的数量

以及纤维束的大致尺寸,可作如下假设:纤维束中以中线处的纤维根数最多,并向两边递减公差为2。考虑到纤维在现实情况中不能完全紧密排列,这里假设任意一根纤维相切的最多只有4根纤维。设每根纤维束共有 $2n$ 排纤维,则前 n 排从下到上递减,后 n 排纤维从上到下递减。

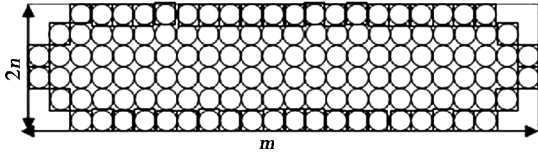


图4 纤维束内的排列示意图

Fig.4 Innerbundle arrangement of the fiber

设第 n 排纤维的根数为 m ,则每根纤维束中的纤维根数 A 可表示为:

$$A = 2(mn - n^2 + n) \quad (1)$$

已知 $A = 3000$, n 约为10,因此很容易得到 m 的值为159,从而第一排的纤维根数为141根,假设纤维的半径为 $r_f = 3.5 \mu\text{m}$,根据纤维的排列方式,得到纤维束内孔隙的当量直径 $d_p = 3.5 \mu\text{m}$,每束纤维中的当量圆孔数量 B 约为2822,此时纤维束内的孔隙率 ε_0 约为19.04%。单根纤维的比表面积可表示为:

$$s_v = 2/r_f(1 - \varepsilon_0)^{[12]} \quad (2)$$

由此可得 $s_v = 4.628 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$ 。假设纤维束的排列方式如图4所示,通过预制体的原始数据,已知预制体的初始孔隙率为55.68%,则束间的孔隙率 $E_0 = (55.68 - 19.04)\% = 36.64\%$ 。假设每束纤维都是有一定长度的互不关联的独立个体,其中纤维束截面的周长为 L_b ,截面积为 S_b ,则纤维束的比表面积可表示为:

$$S_V = L_b/S_b(1 - E_0) \quad (3)$$

$S_V = 1.08 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$,则束内与束间的孔隙比 $S_v/S_V = 42.85$ 。

由此可见,纤维束内部的比表面积要比纤维束外的比表面积要大得多,比表面积对于热解碳生长的影响主要体现在两个方面:成碳速率和热解碳结构。

2.2 孔隙结构对沉积速率的影响

根据J. Antes等人^[9,14]对于 $[A/V]$ 与致密化速率的关系,基体的表面积与气体体积之比 $[A/V]$ 表示了气相反应速率(常数)和表面反应速率(常数)之间的比值。

$$k^* = [A/V]k \quad (4)$$

式中, k^* 为表面反应速率, k 为气相反应速率。 $[A/V]$ 值与材料的孔隙结构直接相关,因此,对于类似于碳毡的孔隙结构均匀的预制体,沉积规律也较容易掌握,但是对于碳布缝合预制体,沉积规律的研究要从

孔隙规律的研究入手。

将预制体的孔表面积和孔体积随时间的变化关系进行研究,根据压汞数据可计算预制体的 $[A/V]$ 值:

$$[A/V] = \frac{\text{单位质量的孔表面积}^{[13]}}{\text{单位质量的孔体积}} \quad (5)$$

二者关系如图5所示,从图中可以看到,随着时间的变化,预制体的 $[A/V]$ 值呈现了先减小后增大的趋势,在后期又略有减小,材料单位体积沉积速率与 $[A/V]$ 值具有较好的对应关系,当 $[A/V]$ 值减小时,沉积速率上升,当 $[A/V]$ 值增大时,沉积速率减小,这再次验证了 $[A/V]$ 与致密化速率的关系。

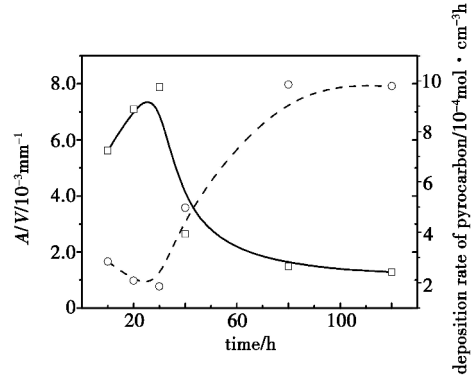


图5 $[A/V]$ 、增重率随时间变化曲线

Fig.5 $[A/V]$ ratios and densification rate profiles versus deposition time

将孔径分布的变化、 $[A/V]$ 值的变化和材料沉积速率的变化相结合可以发现:对于碳布缝合预制体,在小孔闭合之前,预制体的 $[A/V]$ 值较低,热解碳的沉积速率也较大,随着小孔完全闭合, $[A/V]$ 值开始逐渐增大,致密化速率开始下降。

2.3 孔结构变化对热解碳结构的影响

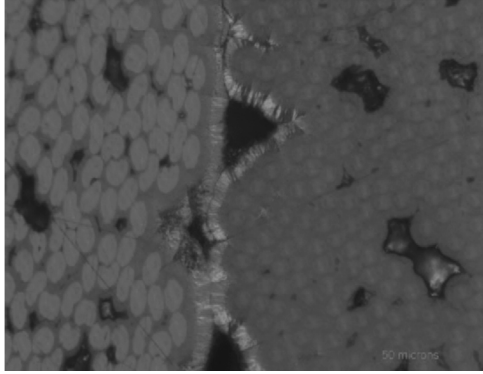
基体碳的结构是影响C/C复合材料性能的主要因素之一,不同预制体在相同条件下所得的热解碳的结构也有所不同,对于碳布缝合预制体的孔隙呈现出的多样化,致密化的不同时期,不同位置下,热解碳的结构可能也会有所差异。

图6为该工艺下致密化120h试样不同部位热解碳的偏光显微结构,能够明显的看到纤维束内部和边缘处热解碳结构的差异。在纤维束内部热解碳的结构以各相同性为主,而在纤维束边缘部位[图6(b)],热解碳出现低织构向高织构的转变,且高织构占有较大比例。

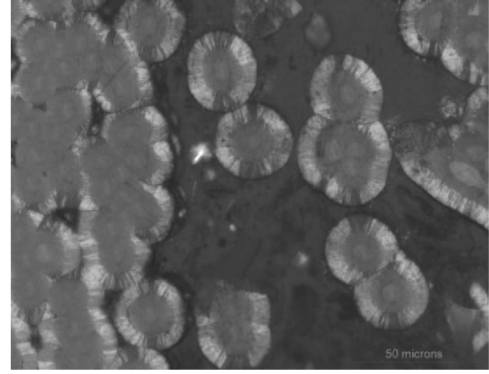
热解碳的结构和沉积速率有着必然联系,因为沉积速率降低,有利于气相组分生成较大组分,大组分的形成有利于热解碳结构由低到高的转变,但是在前40h的致密化时间内,沉积速率出现由高到低的转

变,但热解碳的结构并没有在此时发生变化,如图7(a)所示;而在80 h后[图7(b)],出现了薄薄的一层高织构碳,由此可以推断,高织构出现的时间在40~80 h,在这个期间热解碳的沉积速率迅速下降,并达

到了一个很低的值。由此可以得出,在该反应条件下,当沉积速率下降到一定值的时刻,能出现高织构热解碳。



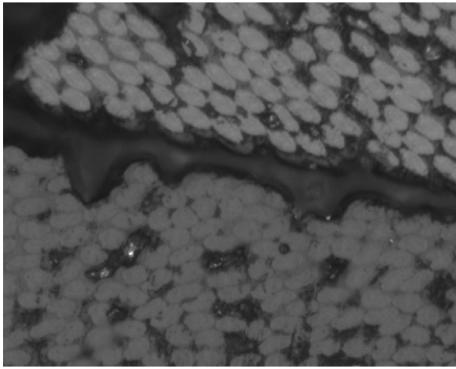
(a) 纤维束内部



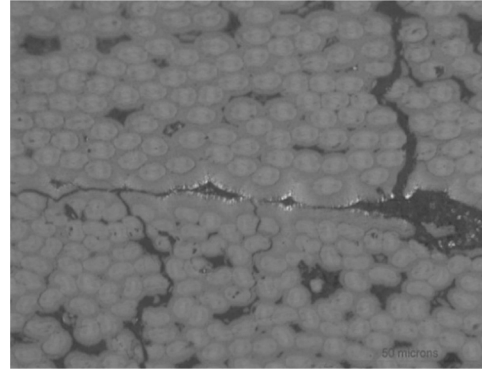
(b) 纤维束边沿

图6 碳布缝合预制体致密化120 h后的偏光组织结构

Fig.6 PLM photograph of stitched perform after 120 h densification



(a) 40 h



(b) 80 h

图7 不同致密化时间热解碳的结构

Fig.7 Pyrocarbon microstructure at different time

通过生长机理^[11]可以从另一方面解释热解碳的结构转变原因。原始的纤维表面具有很多“活性位”,这些“活性位”能够吸附气相中的含碳基团,从而诱导热解碳沿着一定的方向成碳,根据前面讨论的沉积过程中孔隙的变化规律,可知纤维束内的孔隙优先闭合,继而是束间及层间孔隙的填充,在致密化的过程中,比表面积会出现连续的变化,“活性位”的多少在于纤维的比表面积的大小,

Lieberman 和 Pierson^[15-16] 研究认为, C_2 与 C_6 含量的比值 $R=C_2/C_6$, 影响生成热解碳的结构, 当 $5 < R < 70$ 时, 生成粗糙层结构热解碳, 当 $R < 5$ 时生成中织构热解碳, 当 $R > 70$ 时生成各向同性热解碳。沉积初期, 热解碳在纤维束内沉积, 纤维束内较大的比表面积抑制了气相组分的长大, 此时, 线性小组分 C_2 为主要的热解碳沉积贡献者。当吸附的成碳分子较小时, 很难得到高织构的热解碳, 所以在纤维束内部, 没有得到高织构的热解碳; 随着热解碳沉积的持续进行, 纤维束内的孔隙会被完全填充, 由此比表面积迅速减

小。气相小组分没有足够的可以吸附到表面的“活性位”, 而进一步促进了其在气相中的长大, 生成更大的气相组分, 当比例达到合适的值时, 即可生成高织构热解碳。

3 结论

本文主要研究了具有多重孔隙结构的碳布缝合预制体在一定条件下的致密化特点, 发现预制体的孔隙分布呈现多峰分布, 热解碳的沉积速率与 $[A/V]$ 值成反比, 热解碳的结构与预制体的比表面积相关, 沉积初期比表面积较大时, 得到的热解碳织构为各相同性和低织构热解碳, 随着沉积的进行, 比表面积逐渐减小, 在纤维束的边沿等部位出现了高织构热解碳。

参考文献

[1] Becker A, HüTtinger K. Chemistry and kinetics of chemical vapor deposition of pyrocarbon—II pyrocarbon deposition from ethylene, acetylene and 1, 3-butadiene in the low temperature regime[J]. Carbon, 1998, 36(3): 177-199