

厚壁 C/C 复合材料分区 CVI 制备工艺研究

李艳^{1,2} 张华坤^{2,3} 崔红^{2,3} 嵇阿琳^{2,3} 党玉瑛^{2,3}

(1 西北工业大学材料学院,西安 710072)

(2 西安航天复合材料研究所,西安 710025)

(3 高性能碳纤维制造及应用国家地方联合工程研究中心,西安 710089)

文 摘 以整体毡为增强体,丙烯和糠酮树脂为前驱体,采用分区 CVI 法和树脂浸渍/固化、炭化相结合 的工艺制备了厚壁 C/C 复合材料,用 CT 机和偏光显微镜观察了材料的微观结构,并进行了热力学性能测试, 结果与热梯度 CVI 法进行了对比。研究表明:分区 CVI 法制备的热解碳为光滑层结构,整体密度均匀,与 热梯度 CVI 工艺相比,总 CVI 增密效率提高了近一半,特别是沉积后期,表现出明显的优势。同时,轴向压缩 强度提高了 28.5%;径向压缩强度提高了 33.6%。线胀系数相当。通过研究认为,分区 CVI 法能很好的提高 材料的增密效率和增密均匀性,降低成本,且材料最终具有优异的热力学性能。

关键词 分区控温 CVI,热解碳,增密效率

Technology of Thick-Wall C/C Composites Prepared by Zoning Control CVI

Li Yan^{1,2} Zhang Huakun^{2,3} Cui Hong^{2,3} Ji Alin^{2,3} Dang Yuying^{2,3}

(1 School of Materials Science, Northwestern Polytechnic University, Xi'an 710072)

(2 Xi'an Aerospace Composites Research Institute, Xi'an 710025)

(3 National and Local Union Engineering Research Center of High-Performance
Carbon Fiber Manufacture and Application, Xi'an 710089)

Abstract Using C_3H_6 and FA resin as carbon resources, the integral carbon felt reinforced thick-wall C/C composites were prepared by combinational process of zoning control CVI and resin impregnation carbonization (PIC). The microstructure was observed by CT machine and PLM and thermodynamics properties are tested. In the mean time, the results was compared to thermal gradient CVI. The results indicate that microstructure is SL, pyrocarbon is distributed homogeneously in it. The efficiency of densification is increased by 50%, especially at the final densified stage, it show obvious goodness. Axial compressional strength are increased by 28.4%, while radial compression strength increased by 33.6%. The thermal properties kept unchanged. It can be concluded that zoning control CVI can improve efficiency of densification greatly and homogeneous distribution of pyrocarbon, lower cost and better thermal mechanical properties.

Key words Zoning temperature control CVI, Pyrocarbon, Efficiency of densification

0 引言

C/C 复合材料作为一种新型耐高温烧蚀材料, 具有密度小, 高比强度, 比摸量, 在高温下仍具有高

强度, 良好的耐烧蚀性和抗热震性的特点, 已成为航 天领域不可替代的热结构复合材料, 成功地用于火 箭发动机的喷管喉衬、航天飞机的鼻锥和机翼前缘

以及飞机刹车盘等领域^[1-3]。

CVI 致密技术具有对纤维损伤小、可设计性强、工艺灵活、适应面广的优点,能够赋予 C/C 复合材料更优异的综合性能,是制备高性能碳基及陶瓷基复合材料的主要技术手段^[4]。目前工程上 CVI 工艺主要分为等温 CVI 和热梯度 CVI。等温 CVI 法存在气体扩散传输与预制体渗透性的限制,易表面结壳,因此只能采用低温、低气体浓度减缓沉积速率。但周期过长,生产成本高^[5]。热梯度 CVI 法是对等温 CVI 法的改进,基本原理是沿预制体径向形成较大的温度梯度,热区的预制体首先致密,致密部分由于热导率的提高使得主沉积区逐渐向外推移,并最终完成预制体的致密过程^[6]。其制备周期大大缩短,致密化效率提高,但对于厚壁制品,由于沉积带控制技术、温度梯度控制技术研究尚不透彻,使热梯度 CVI 工艺仍不能从根本上解决生产周期长,成本高的缺点^[7]。因此,降低制造成本,实现 CVI 快速致密化制备 C/C 复合材料成为研究的焦点。

本文在热梯度 CVI 工艺的基础上提出一种新的 CVI 工艺法——分区 CVI 法。以整体碳毡为预制体,丙烯和糠酮树脂为基体前驱体,采用分区控温 CVI 法和树脂浸渍/固化、炭化相结合的工艺进行了复合致密,制备了 C/C 复合材料,考察了其组织结构与工艺性能,为其进一步研究和应用提供依据。

1 试验

1.1 分区控温 CVI 法

分区 CVI 法工艺原理见图 1,即根据热梯度沉积工艺原理及 C/C 喉衬壁厚的特点,把预制体沿壁厚方向分为几个区,用沉积区分段控制的工艺方法由第一个区(靠近发热体)向第 n 个区,以可控的方式来达到制品的致密。本文预制体尺寸为:外径 $\Phi 180$ mm,内径 $\Phi 40$ mm,高度 200 mm,根据厚度将预制体沿径向分为 3 个区。

丙烯在 750°C 时已全部转化^[8],将 750°C 作为判断沉积区和未沉积区的依据。当超过 $1\ 200^{\circ}\text{C}$ 时丙烯的热解反应将得到一种低密度的沉积物,因此沉积区上限温度不能超过 $1\ 200^{\circ}\text{C}$,这里控制沉积区最高温度为 $1\ 100^{\circ}\text{C}$ 。

为保证预制体的整体性,采用热电偶在预制体外壁控温的方式,沉积示意图见图 2。通过测量,当发热体达到 $1\ 100^{\circ}\text{C}$ 时,热电偶所处位置为 750°C ,宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2013 年 第 2 期

因此,将第一区沉积温度设定为 750°C ,一定时间后,提高至 800°C 进行第二区的沉积,一定时间后,再次提高至 850°C 进行第三区的沉积,一定时间后结束沉积过程。

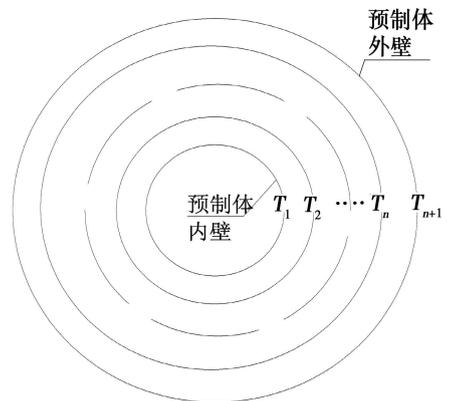


图 1 分区致密示意图

Fig. 1 Schematic of zone control deposition

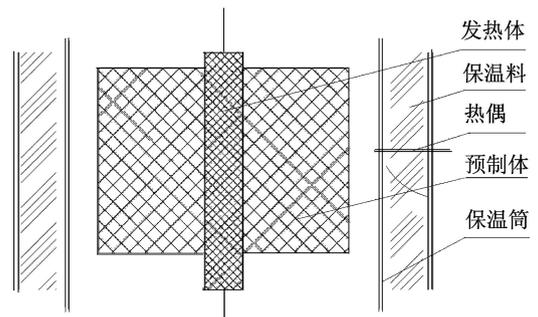


图 2 沉积示意图

Fig. 2 Schematic of deposition

分区与热梯度 CVI 法的相同点都是采用预制体外壁控温的方式。不同点是控制温度的方式不同,热梯度 CVI 法是恒温控制,整个沉积过程都处于一个温度,而分区 CVI 法则是变温控制,沉积前首先给预制体分区,随着沉积过程的进行,下区相比上区温度相对提高 50°C 。分区控温法克服了热梯度 CVI 法温度梯度小,沉积带宽的缺点。

1.2 材料制备

以整体碳毡为增强体,初始密度为 $0.17\ \text{g}/\text{cm}^3$,丙烯和糠酮树脂为基体前驱体,首先通过分区 CVI 法工艺将材料沉积至密度 $\geq 1.00\ \text{g}/\text{cm}^3$,然后进行树脂浸渍、固化/炭化增密至密度 $\geq 1.80\ \text{g}/\text{cm}^3$,中间进行一次高温热处理。

1.3 性能测试

压缩强度在 INSTRON 4505 型电子万能材料试验机上进行,试样尺寸为: $\Phi 10\text{ mm}\times 10\text{ mm}$,每组试样 5 个。AXIO SKOP-40A POL 型偏光显微镜观察了热解碳的微观结构,2 MeV 直线加速工业 CT 机检测了材料内部基体碳的分布情况。采用 DIL402 型自动热膨胀仪检测了试验件的线胀系数,试样尺寸为: $\Phi 6\text{ mm}\times 25\text{ mm}$,每组试样 5 个。

2 结果与讨论

2.1 增密效率对比

两种 CVI 法密度随时间的增长关系见图 3,可以看出,热梯度 CVI 法在 400 h 内制品密度仅达到 1.06 g/cm^3 ,而分区控温 CVI 法在 300 h 内制品的密度就达到了 1.22 g/cm^3 ,总增密效率提高了约 50%。图 3 还可以看出,分区 CVI 法密度增长速率高于热梯度 CVI 法,特别是沉积后期,热梯度 CVI 法密度增长逐渐变慢,而分区 CVI 法依然保持有较好的密度增长趋势。

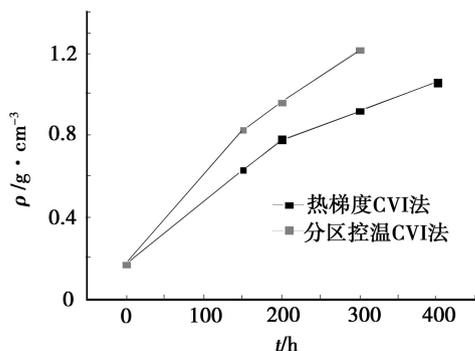


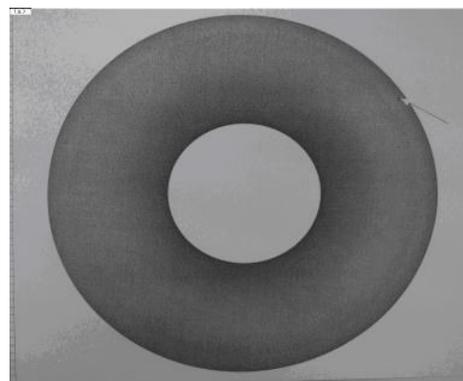
图 3 两种 CVI 法密度增长对比图

Fig. 3 Comparison of density increase prepared by two CVI methods

两种 CVI 法均是沉积过程中沿预制体径向形成较大的温度梯度,碳氢化合物的分解首先发生在温度较高的内部,外部温度较低气体不能发生分解,致密部分由于热导率的提高使得主沉积区逐渐向外推移,并最终完成预制体的致密过程。但是在热梯度 CVI 法沉积过程中,随着沉积的进行,由于芯部致密度增加,温度升高,因而辐射至外表面热量增多,热梯度减小,导致沉积速率的降低^[10]。邓景屹等^[11]认为,在实际工艺过程中,随着沉积带增厚,热损增加,导致沉积带前沿温度降低。而温度与沉积速率成指数关系,沉积带前沿温度的降低导致了

沉积速率的降低。因此在热梯度 CVI 过程中,到沉积后期,沉积速率逐渐降低。为了维持反应在指定温度下进行,在渗透过程中需要随时提高热表面的温度以补偿热损耗。因此,分区 CVI 法就是按区域沉积,沉积前首先提高该区域的温度以弥补该区的温度损失,从而有效地提高了增密效率。文献[12]表明,在提高沉积温度的同时,发热体的温度也相应提高,一般来说,在沉积的最后阶段,通常靠增加炉子的保温性能以提高沉积前沿的温度或者将未完全沉积的外表面加工掉。

通过 CT 检测了分区 CVI 后制品内部基体碳的分布情况,见图 4。可以看出,分区 CVI 制备的材料内部热解碳分布比较均匀,而热梯度法制备的试样却表现出外高内低的现象。



(a) 分区 CVI 法



(b) 热梯度 CVI 法

图 4 两种 CVI 工艺制品的 CT 图

Fig. 4 CT photos of samples prepared by the two CVI methods

2.2 组织结构对比

图 5 为分区 CVI 法制备试样的偏光照片,可以看出,纤维周围包裹着光滑平整的热解碳,热解碳横截面十分光滑,光学活性小,形如光盘,在偏振光下呈现大而规整的“十字架”形状,经测量热解碳的消光角为 16° ,说明热解碳为光滑层结构或中等取向
宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2013 年 第 2 期

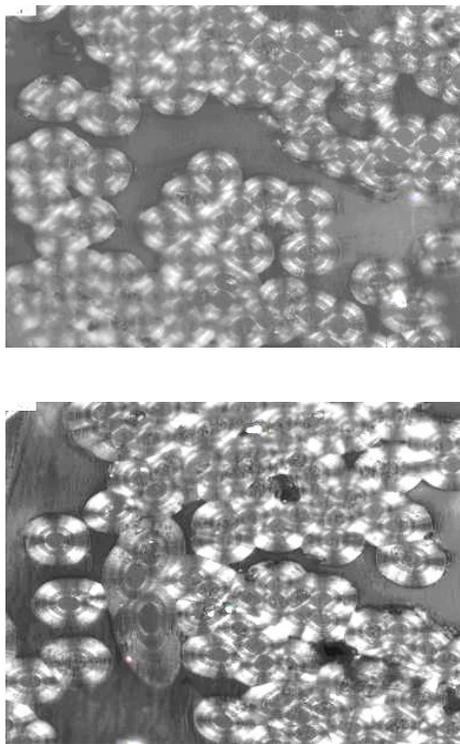


图5 试样的偏光照片

Fig. 5 PLM photos of sample

2.3 性能对比

对树脂碳辅助增密后的试验件进行了压缩强度和轴向线胀系数测试,并与热梯度 CVI 工艺 C/C 制品进行了对比,结果见表 1。

表 1 两种 CVI 法制品性能对比

Tab. 1 Comparison of properties of samples prepared by two CVI methods

方法	压缩强度/MPa		轴向线胀系数 / $10^{-6}K^{-1}$
	轴向	径向	
分区 CVI 法	212	147	4.21
热梯度 CVI 法	165	110	4.37

分区试验件经树脂碳复合致密后制品的轴向压缩强度、径向压缩强度均比热梯度 CVI 工艺 C/C 制品高,轴、径向压缩强度分别提高了 28.5%、33.6%。轴向线胀系数两者相比水平相当。说明分区 CVI 工艺沉积试验件比普通工艺 C/C 制品具有更加优异的力学性能和相当的线胀系数。

3 结论

(1)分区 CVI 法大幅度提高了制品的致密效

率,特别是沉积后期制品的致密效率提高了约 50%,同时制品内部基体碳分布均匀。

(2)分区试验件经树脂碳复合致密后制品的轴向压缩强度、径向压缩强度均比热梯度 CVI 工艺 C/C 制品高,轴、径向压缩强度分别提高了 28.5%、33.6%。轴向线胀系数两者相比水平相当。说明分区 CVI 工艺沉积试验件比普通工艺 C/C 制品具有更加优异的力学性能和相当的热学性能。

参考文献

- [1] Torsten Windhorst, Gordon Blount. Carbon-carbon composites; a summary of recent developments and applications [J]. Materials & Design, 1997, 18(1): 11-15
- [2] Lacoste M, Lacombe A, Joyez P. Carbon/carbon extendible nozzles [J]. Acta astronautica, 2002, 50(6): 357-367
- [3] Baker C F. A high temperature, light weight, nozzle material [C]//30th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference, 1994: 27-29
- [4] 李贺军. 碳/碳复合材料 [J]. 新型炭材料, 2001, 16(2): 79-80
- [5] Zhang W G, Huttinger K J. Influence of pressure temperature and surface area/volume ratio on the texture of pyrolytic carbon deposition from methane [J]. Carbon, 2003, 41(12): 749-758
- [6] Besmann T M, Sheldon B W. Vapor-phase fabrication and properties of continuous-filament ceramic composites [J]. Science, 1999, 25(6): 1104
- [7] 顾正斌, 李贺军, 李克智, 等. 碳/碳复合材料等温化学气相渗透工艺模糊系统建模 [J]. 硅酸盐学报, 2003, 31(7): 629-634
- [8] Glasier G F, Pacey P D. Formation of pyrolytic carbon during the pyrolysis of ethane at high conversions [J]. Carbon, 2001, 39: 15-23
- [9] John D B, Dan D. Carbon-carbon materials and composites [M]. Noyes Publications, 1993
- [10] 罗瑞盈. 碳/碳材料快速 CVD 工艺结构性能及应用研究 [D]. 西北工业大学, 1995
- [11] 邓景屹, 刘文川, 杜海峰, 等. 热梯度法化学气相渗透温度控制 [J]. 炭素技术, 1999(6): 22-24
- [12] Lackey W J. Review, Status and facture of the chemical vapor infiltration process for fabrication of fiber-reinforced ceramic composites [J]. Ceram. Eng. Sci. Proc., 1989, 10(7/8): 577-584
- [13] Pierson H O, Lieberman M L. The chemical vapor deposition of carbon on carbon fibers [J]. Carbon, 1975, 13(3): 159-166

(编辑 任涛)