

# 碳/碳复合物工艺概述

## 摘 要

本文对碳/碳复合物工艺和制造技术作了回顾。讨论了连续长丝与无定向纤维基体, 及从碳化有机物或化学气相沉积制备的基质材料。包括热处理的影响和物理性能与材料结构之间的若干相互关系。

## 一、导 言

碳/碳复合物在高温应用领域内是具有吸引力的材料, 它们的特性有: 高的烧蚀性、抗热冲击性、温度提高时强度增加以及化学惰性。这使它们成为在温度非常高的环境中能有优良使用性能的材料。这些复合物的高温应用包括重返大气层飞行器的热屏障, 空间载运体的烧蚀系统, 火箭发动机的喷嘴, 制动衬垫和涡轮叶片。

许多研究与发展工作正在进行, 以便对碳/碳复合物在这些应用方面的潜在能力作出评价。山迪埃实验室(Sandia Laboratories)的主要工作是针对热屏障的, 他们的努力导致了两种材料在重返大气层飞行试验中得到成功, 我们以此作为本文的部分基础<sup>[1, 2]</sup>。空军机构如卫星和导弹观察系统(SAMSO)<sup>[3]</sup>及空军材料试验室(AFML)<sup>[4]</sup>对碳/碳复合物的发展也作了广泛的支持。

碳/碳复合物由碳素基质以及埋在其中的纤维状碳基体

组成。虽然这两个组分是同样的元素, 但这并不简化复合物的性能, 因为两个组分都可以在碳状态与石墨状态之间变化。图1表明这种结构上的区别<sup>[5]</sup>。按照平行和垂直于基面的物理性能之间的比率, 石墨单晶的各向异性是非常大的。因此, 根据微晶的完善程度和择优取向程度的不同, 碳的性能有着范围广泛的变化。

由于纤维与基质都有这样的性能变化范围, 因此对碳/碳复合物来说, 增强材料的标准概念是不适用的。例如, 纤维不一定是用来增强基质的, 或者说基质的延性或模量可能不充许用纤维来增强。由于可能看不到传统的复合物作用, 因此本文把复合物的两个组分分别定名为基体和基质。

发展了形成碳基质的两个基本方法:

(1) 从一种碳化氢气体通过化学气相沉积碳,

(2) 通过碳化有机树脂, 沥青或柏油。这些复合物的基体可以分为两大类, 分别用连续碳纤维或非连续碳纤维制成。

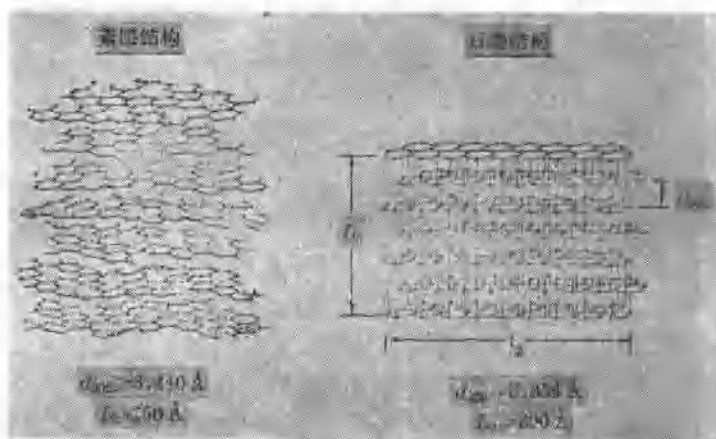


图1 碳的紊层结构与三维石墨晶格的比较

(摘自参考文献5)

在以下各节中将回顾基质和基体的制造技术, 探讨热处理对碳复合物的影响, 并叙述两种有代表性的碳复合物的制造工艺。它们是化学气相沉积/毡和化学气相沉积/长丝缠绕(FW)基体。

## 二、碳基质的形成

### 1. 化学气相沉积工艺

用化学气相沉积工艺把一种碳化氢气体中的碳沉积于一个碳基体上。这是一个困难的复杂的问题。基本工艺是把一种活性的含碳气体扩散到一个纤维状的结构中。通常要求碳沉积均匀, 但在某些设定的应用场合, 沉积碳使复合物在整个厚度上有性能的梯度变化是有利的<sup>[10]</sup>。第二个要求是碳沉积应该达到预期的性能要求, 这是指沉积后的性能, 或通过热处理后而获得的性能。要同时达到这两个要求是困难的。目前, 所有沉积工艺主要地是根据经验观察的结果发展起来的。

应该参考一些对化学气相沉积工艺制造碳复合物有用的其他研究文献。波克罗斯与他的同事曾在海湾通用原子能公司广泛地研究了用流化床技术获取的热解碳的结构与性能的关系<sup>[7]</sup>。地芬道夫曾利用达夫与鲍埃<sup>[8]</sup>的碳化氢品种气相平衡计算而提供了下述资料: 在沉积过程中的气体品种的活性和气体品种与沉积碳结构之间的关系<sup>[9~11]</sup>。

曾用下列各种化学气相沉积技术把碳渗入基体, 等温技术, 温度梯度技术<sup>[12]</sup>, 压力梯度技术<sup>[13]</sup>和压力脉冲技术<sup>[14]</sup>。前面两种技术被采用得最为广泛。图2表示等温技术。用感应加热发热器对基体进行辐射加热。在发热器中的碳化氢气体与基体发生接触, 通过一系列的化学反应而沉积出碳, 并释放出氢和其他副产品。

等温沉积一般地是在降低压力的情况下进行的。它趋向于在基体中产生比较均匀的

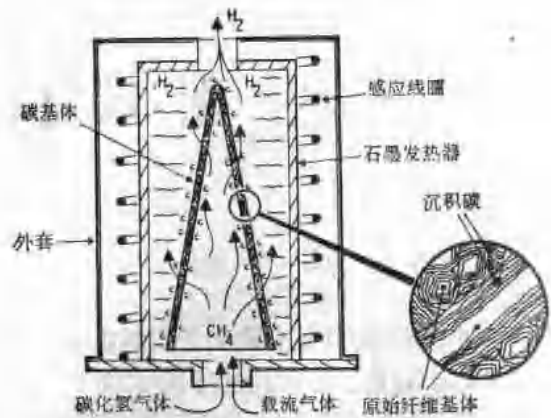


图2 等温化学气相沉积技术

沉积, 但可发生沿长度上的梯度。这技术也可使许多部件同时得到渗入。然而, 遮蔽能导致不均匀的密度。等温技术在外部表面上产生硬皮, 为了获得最高密度, 必须把这种硬皮加工切除, 这个技术需要多次的渗入循环。

图3表示温度梯度化学气相沉积技术。在感应线圈与装于石墨芯棒上的基体之间, 置入一个不导热的套筒, 作为绝热体及引导反应物和副产品的通道。与芯棒直接接触的内表面是基体的最热部分, 低密度纤维状基体的外表面则暴露于较冷的环境, 于是出现了一个贯穿基体厚度的温度梯度。在正常的渗入条件下, 芯棒上先得到碳的沉积。而在工艺继续进行的过程中, 由于密度提高的基体本身获得感应加热, 碳沉积就在基体中径

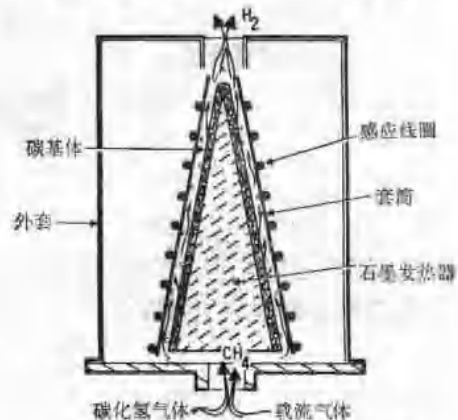


图3 温度梯度化学气相沉积技术

向地逐渐进行。温度梯度技术一般地限于单独部件的渗入。它对获取均匀的沉积带来更多的复杂性。然而，它用于连续渗入操作，对渗入时间，是很有利的（可节约一半以上时间）。

各种参数——如温度、压力、流速、和基体表面面积——影响着结构，因而也影响着沉积的性能。现讨论温度与压力变化以说明这种影响。基体的温度和反应物的温度既影响沉积率，又影响沉积的性能。在很低温度下（ $<750^{\circ}\text{C}$ ），碳化氢的反应率是很低的，会使渗入时间拖得过份长。在高温下（ $>1250^{\circ}\text{C}$ ），渗透稠密基体（体积百分比 $\sim 50\%$ ），会变得困难，因为将出现大量表面

硬皮。提高流速可以克服这个困难。对密度较低的基体（体积百分比 $10\sim 20\%$ ），则可在较宽广的温度范围内以中等流速进行渗入。

图4和表1分别表明沉积温度对于沉积的热解碳（得自化学气相沉积/毡）的显微结构和晶体参数的影响<sup>[15,16]</sup>。在 $1100^{\circ}\text{C}$ 到 $1300^{\circ}\text{C}$ 之间沉积的材料的特点是均匀的、光滑的层状显微结构。在 $1350^{\circ}\text{C}$ 到 $1400^{\circ}\text{C}$ 之间沉积的材料的特点是复杂的显微结构，它含有一个内部的光滑的层状区域和一个外部的粗糙的层状区域。 $1500^{\circ}\text{C}$ 的材料的特点是一个黑暗的显微结构，显示低度的各向异性。

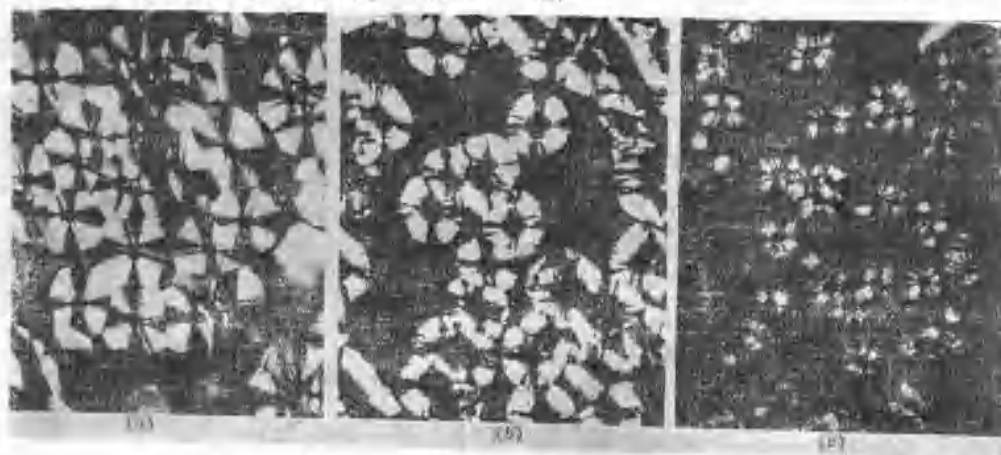


图4 用温度梯度渗入法制备的化学气相沉积/毡的显微结构  
[630 毛] 极化光/4000 倍

(a)  $1100\sim 1300^{\circ}\text{C}$ , (b)  $1350\sim 1400^{\circ}\text{C}$ , (c)  $1500^{\circ}\text{C}$ 。

表1 沉积温度对化学气相沉积/毡的结晶参数的影响

纤维温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	$d_{002}$ (埃)	$l_{c0}$ (埃)	$\rho$ (克/厘米 <sup>3</sup> )
1100	3.448	88	1.84
1200	3.449	37	1.80
1300	3.439	98	1.67
1350	3.436	97	1.40
1400	3.427	79	1.02
1500	3.481	51	1.40

材料来源——山迪埃实验室的比顿生(H. O. Pierson)

渗入技术——温度梯度法

沉积压力——630 毛

含碳气体/流速——碳化氢气体/6.5/分

载流气体/流速——氢/0.5/分

纤维体积——9%

表 2 沉积压力对化学气相沉积/毡性能的影响。

压 (毛) 力	$d_{002}$ (埃)	$L_c$ (埃)	$K \sim 600^\circ$ (卡/厘米秒 $^\circ\text{C}$ )	$R$ (微欧姆厘米)	$\rho$ (克/厘米 <sup>3</sup> )
35	3.449	50	0.039	2900	1.79
100	3.450	37	0.028	3000	1.80
760	3.459	32	0.024	3200	1.80

材料来源——超高温公司

渗入技术——等温法

沉积温度——1100 $^\circ\text{C}$

含碳气体/流速 } 属“专利资料”  
载流气体/流速 }

纤维体积——9%

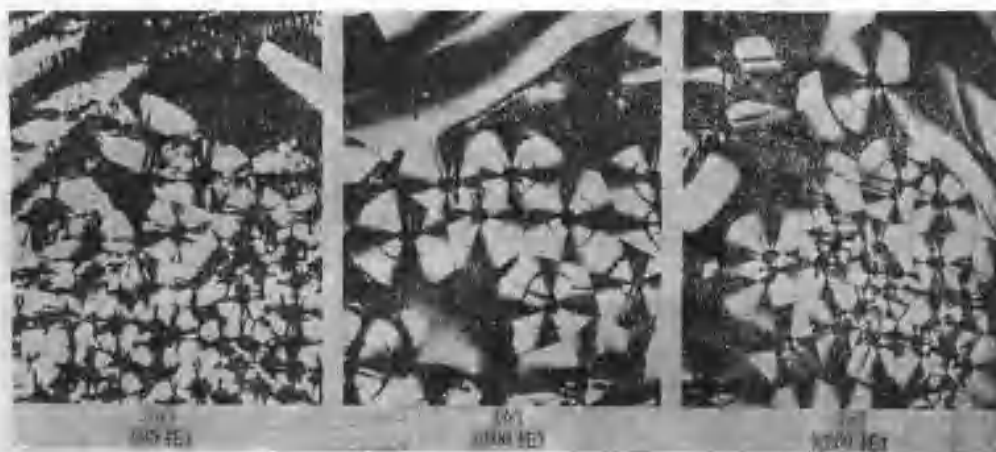


图 5 等温法[1100 $^\circ\text{C}$ ](a) 35 毛, (b) 100 毛, (c) 760 毛制备的化学气相沉积/毡的显微结构。极化光, 400 倍

表 2 表明沉积压力对化学气相沉积/毡的性能的影响。图 5 表明有关的结构<sup>[17, 18]</sup>。无大裂纹的粗糙层状结构的 35 毛材料具有最高的导热率和最低的电阻率。其他材料(100 毛和 760 毛)系有大量细裂纹的光滑层状结构, 它们具有较低导热率和较高的电阻率。

应该注意, 在这些显微结构上和各向异性上的区别对于材料在热处理时的反应有很大的影响, 我们将在热处理的影响一节中对此作进一步的讨论。

## 2. 有机物碳化工艺

获取基质材料的另一个方法是把一种有

机材料在惰性气氛中热处理使之转变成碳。第一次制造碳/碳复合物就是用这个方法的<sup>[19]</sup>。有机物碳化方法有一定的制造上的困难。初始用这个方法制造碳/碳复合物时, 产生了结构上的缺陷——分层、气泡和翘曲。

把合成树脂转变为无定形碳的大量工作曾确定了对原料树脂系统的性能要求<sup>[20]</sup>。近来强调它应是得碳量最高的化合物<sup>[21, 22]</sup>。概括的说, 树脂在碳化过程中应有低的蒸气压, 以便分解时形成的分子碎片不会因挥发失去而得以保留。树脂的产碳量应该高, 以减少碳化时的收缩。树脂不宜在碳化过程中过早地转变为坚硬的固体, 因为产生一个结实的复合物结构需要有流动性。为了减少翘

曲, 固化树脂的热畸变温度必须是相当高的, 这样在碳化过程中的较低温度阶段, 固化的复合物不至畸变。

梅凯(Maekay)<sup>[20]</sup>的初期工作证明, 碳产量决定于碳化初期聚合物是否能环化, 以及是否熔化。一般地说, 比较适宜的树脂应有如下特性: 高度的芳香化程度, 高的分子量和高度交链的结构。酚醛、环氧化的酚醛清漆及二苯醚-醛交链的聚合物是有代表性的树脂, 它们在碳化过程中不发生断链, 而是经环化、聚合再转变成无定形碳, 碳产量为50%至65%范围。

采用热固性的树脂系统是有好处的。若干产碳量较高的系统如果在热分解之前发生粘度降低的过程, 结果是从基体产生材料流动, 使复合物仍处于基质贫乏的状态。这个非热固性的性质, 使某些产碳量较高的沥青和合成化合物不能采用或复杂化。曾发现树脂-沥青的组合可提高碳产量, 又有能保持交链作用的优点<sup>[28]</sup>。有关的研究工作表明, 对传统的热固系统如酚醛和环氧化的酚醛清漆来说, 长期的高温后固化能提高碳产量, 并在随后的碳化过程中降低体积收缩。另一方面, 热固树脂虽然用起来方便, 却不易石墨化。碳化的沥青在热处理后, 可产生高度石墨化的基质。

固化的热固树脂复合物的密度范围为1.2到1.5克/厘米<sup>3</sup>, 碳化后密度降低至0.6克/厘米<sup>3</sup>。但可用低粘度高产碳量的树脂或沥青, 通过真空再浸渍其孔隙部分而提高密度。浸渍后再把树脂固化, 然后进行碳化以排除其挥发物。重复地进行几次浸渍与碳化循环, 可获得所需要的密度。

特定聚合物的碳化周期是以固化后的聚合系统的热重量分析(TGA)曲线为依据的。可用这个方法调节升温率, 使气体的释放量达到某种程度的恒定值, 以获得适当的复合物孔隙度。图6代表一个典型的碳化周期, 材料是: 与三氟化硼-乙胺(BF<sub>3</sub>-MEA)络

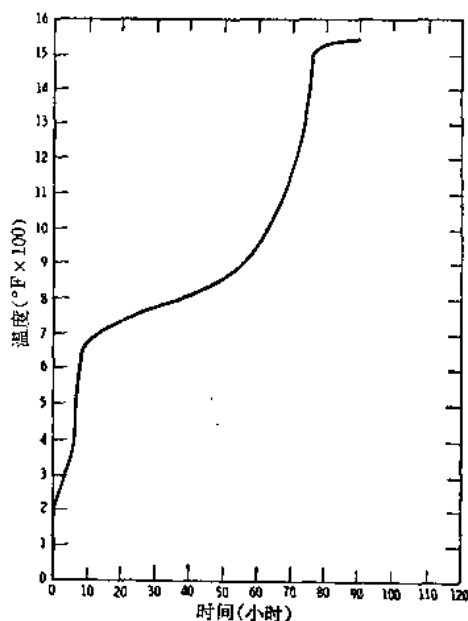


图6 环氧酚醛清漆树脂的碳化周期  
合物均聚的 Dow's DEN 438 环氧化的酚醛清漆树脂。

### 三、碳基体的制造

#### 1. 连续纤维基体

用连续纤维制备基体的目的在于利用高强度的纤维性能或是为了获得在基质中有一个高度择优取向的结构。连续纤维基体的制备涉及三种复杂的方法: 单向层或带; 双螺旋线缠绕, 它产生邻接层纤维的结合; 和具有多层结合的“多维”织纹。图7表明这些概念, 参考文献24和25对最后一个方法有详细的阐述。

螺旋形缠绕——制造迭层基体的一个方法称为螺旋形缠绕<sup>[29]</sup>, 当采用双向的层状结构(交叉层)时, 基层聚合物的碳化收缩几乎完全发生在第三个方向上。开始时制备层迭片的方法只是把纤维层迭起来, 纤维的定向交替对结构轴成零度及90度(纵向和周向)。在浸渍及随后的碳化过程中, 层间发生严重的分离。看来这不仅归源于聚合物的收缩,

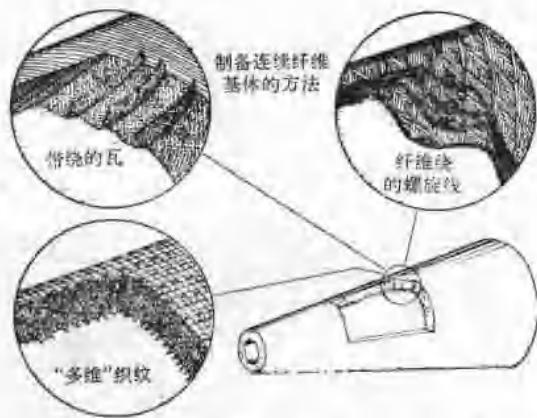


图7 制备连续纤维基体的方法

而且也归源于周向碳纤维所产生的对收缩的抑制。

把纤维定向在螺旋形方向可减少这个问题的严重性。解释是这样的：螺旋形定向可以提供足够的周向强度，而长纤维成一纵向角后就能容纳径向收缩的一个分量，后者可把应力减少至排除分层的程度。

双螺旋线纤维缠绕——采用非交织(非经纬交错)的花型层迭片的一个主要问题是，当它们在伴有剪切负荷的热环境中使用时，存在着分层或剥落的趋向<sup>[27]</sup>。间隔地以螺旋线花型缠绕可以得到连结的力，间隔的距离需要使纤维条在回到开始的途径之前沿着构件绕了很多的完全巡回。这样产生了一个有特性的菱形花型，它能有效地把两个层在有规则的间隔处扎在一起。也得到了表面上的某种程度的起伏，这可导致相邻的成对层之间的一些机械成巢作用。这种起伏能克服存在于严格地平行层之间的明显的薄弱平面。有一个缺点是长丝的互相横跨将导致形成孔隙，并可能导致应力的集中。

可用几种缠绕花型得到层间的连结，并把连续长丝间的阻碍减少至最低限度。图8表明三种花型，两种是短程的，一种是恒定导程或恒定厚度的。恒定厚度花型是为制备圆锥结构而发展的，主要目的是在机械加工时可把长丝的切割损伤减少至最低限度<sup>[28]</sup>。

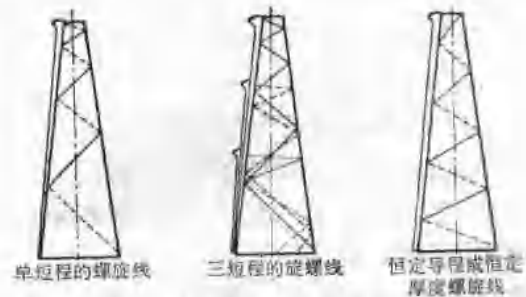


图8 螺旋线缠绕花型

用连续长丝缠绕法制基体的两个主要问题是：能否获得适当的长丝体积以利用它的潜在强度，和长丝填充情况会不会对化学气相沉积工艺起限制作用。其控制变数有：线的张力，它控制长丝的体积及基体的坚实性；花型的稳定性，它要求采用产碳量低的胶粘剂以便在圆锥表面上得到恒定厚度的花型；菱形花型的尺寸，它决定交织(经纬交错)的程度；长丝的横向间距，它影响着渗入工艺；绕丝位置的准确性，它通过复合物的孔隙度和花型的均匀性而影响化学气相沉积工艺。

恒定厚度花型产生纤维沿圆锥表面的缠绕角的变化。图9表明对圆锥中心线的缠绕角的变化。这产生一个纵向和周向的性能沿着结构的长度连续地变化的复合物。

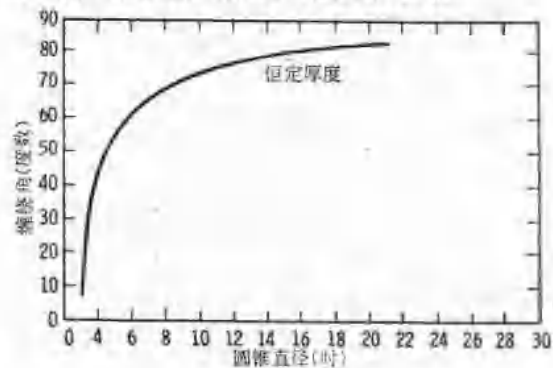


图9 恒定厚度花型的缠绕角的变化  
(9° 半角圆锥)

## 2. 非连续纤维基体

非连续纤维基体一般地用于制取各向同性程度较高的材料。杂乱定向的基体可用以

增强基质,或不作此用。

碳毡——如已前述,一种碳化氢气体在一个热基体上分解时产生热解碳或石墨的沉积。这种沉积具有产生高度各向异性的晶体择优取向。这样的各向异性在热循环中产生大量的应力,它们将导致基层平面的分层并严重限制热解结构抵御热冲击的能力。在参考文献 29 中,原则上利用了这样的意图,即用高强度热解碳沉积于任意定向的碳纤维上,以获取在粗的尺度上看是各向同性的结构。以参考文献 30 中所建议的概念为依据,随后发展了适宜于高温应用的高密度热解碳毡复合物<sup>[31]</sup>。

母体毡材料一般用粘胶人造纤维制成。以 55 袋的纤维(直径 22.8 微米)为标准,虽然也曾采用其它袋数的纤维<sup>[32]</sup>。可用植针工艺将人造丝毡的密度提高到一个预定的体积密度。标准密度约为 0.2 克/厘米<sup>3</sup>; 近于 20% 的纤维是定向在厚度方向上的。参考文献 33 讨论了全尺寸圆锥结构的制造。植针工艺可产生密度高达 0.35 克/厘米<sup>3</sup> 的毡,它对复合物的性能有损坏作用,但正弦曲线植针花型的发展减轻了这种损坏作用<sup>[34]</sup>。它可产生更为均匀的毡。

碳毡是使人造丝毡在惰性气氛中经过受控制的碳化而取得的。碳化过程所采取的周期类别确定了毡的收缩、重量损失和化学成分等因素<sup>[35]</sup>。1200°C 的碳化温度是一个公称标准。毡的厚度决定碳化周期的时间和升温率。通过这个工艺过程使人造丝纤维的直径从 22.5 微米减少至约 10~13 微米。含碳量约为 98%,重量损失和体积收缩分别约为 80% 和 65%。0.2 克/厘米<sup>3</sup> 人造丝毡在碳化后的密度约为 0.1 克/厘米<sup>3</sup>。线性的尺寸变化约为 35%。

近来通过对未碳化的粘胶人造丝毡加热和施压力,曾获密度较高的碳毡<sup>[36]</sup>。用这个工艺可把原始密度为 0.2 克/厘米<sup>3</sup> 的原人造丝毡提高密度至 1.06 克/厘米<sup>3</sup>,产生一个密

度为 0.81 克/厘米<sup>3</sup> 的碳毡。纤维含量的增加对最终的碳复合物的机械性能是有利的,但缺点是提高了它的各向异性<sup>[37]</sup>。

用切碎的石墨纤维喷射——短的小直径的 ( $L/D=100$ ) 高强度石墨纤维对非连续性碳/碳复合物的制造提供了又一个途径。可用这些纤维增强碳基质,与长丝缠绕的基体并用,可提供增加层与层之间强度的可能性。可用各种技术制造包含这种短纤维的复合物:各向同性的铸造,纤维屑层迭铺,喷雾迭铺和浆粕模压。参考文献 38 对这种制造碳/碳复合物的方法作了最好的概述。

图 10 是喷雾迭铺方法的示意图。这是借助真空的技术,纤维在水与淀粉的溶液中搅拌成浆。用真空排除迭铺中的水分;具有胶凝作用的淀粉通过碳化而形成结构的粘结材料。喷雾混合液中以水作为载体,并加入第二种粘结材料,如沥青的粒子及填充剂如碳黑的粒子。这些粒子有助于避免纤维在平行于芯轴表面的平面上整齐排列。这些粒子也趋向于在形成基质时降低孔隙度。

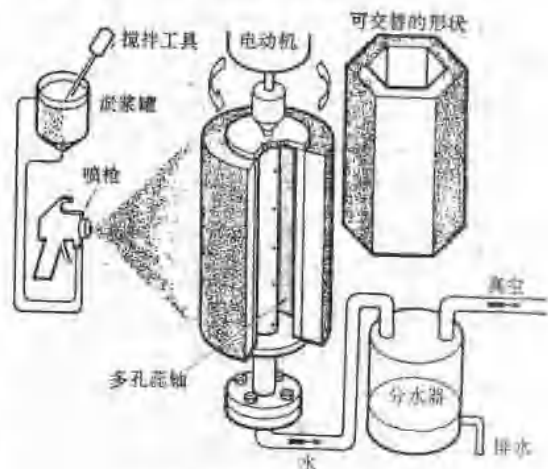


图 10 碳基体的喷雾迭铺<sup>[38]</sup>

做成最终形状的复合物的密度约为 1.8 克/厘米<sup>3</sup>,其回归线直线热膨胀的各向异性系数为 1.3。培根各向异性因数为 1.2<sup>[39]</sup>。看来这个制备基体的方法有利于形成各向同性的比较好的材料。

#### 四、热处理影响

化学气相沉积热解碳基质或碳化树脂基质,在进一步热处理之前,仅显示二维的层状结构(素层的,图1)。其层间间距 $d_{002}$ 是比较大的( $\geq 3.44$ 埃),表观微晶尺寸 $L_c$ 和 $L_a$ 中是相对地小的( $\leq 50$ 埃)。通常超过 $2200^\circ\text{C}$ 的热处理温度时,开始发生三维层平面的排列<sup>[40]</sup>。这个转化,即石墨化的过程,伴随着层间间距的减少,表观微晶尺寸的增加,和法则化的(hkl)X-线衍射的反射的发展。某些因素(如高度的各向异性)能使素层碳易于石墨化;其它因素(如低度的各向异性,交链)能限制或防止达到三维结构。因此,热处理不一定能保证石墨化。

在化学气相沉积中,石墨化的速率和程度是强烈地依赖于各向异性和显微结构的。表3和表4表明了这点,它们是表1和表2的扩展,包括 $3000^\circ\text{C}$ 下的2小时热处理的影响。一个高度各向异性的材料,如在 $1400^\circ\text{C}$ 沉积(表3),层间间距已从 $3.427$ 埃减少至 $3.360$ 埃;而一个各向异性程度低得多的在 $1500^\circ\text{C}$ 沉积的层间间距从 $3.431$ 埃只减少至 $3.419$ 埃。类似的一个粗糙的层状基质(35 毫的沉积——表4)的层间间距从 $3.449$ 埃降至 $3.365$ 埃。因此,应该看到沉积后材料的相对地小的结晶参数差别,热处理后能

表3 作为沉积温度函数的热处理对化学气相沉积的结晶参数的影响

芯棒温度 ( $^\circ\text{C}$ )	沉积后		热处理后	
	$d_{002}$ 埃	$L_c$ 埃	$d_{002}$ 埃	$L_c$ 埃
1000	3.448	88	3.397	116
1200	3.449	85	3.403	112
1300	3.439	83	3.395	112
1350	3.436	87	3.367	185
1400	3.427	79	3.360	841
1500	3.431	51	3.419	118

表4 作为沉积压力函数的热处理对化学气相沉积性能的影响

沉积压力	35 毫		100 毫		760 毫	
	沉积后	热处理后	沉积后	热处理后	沉积后	热处理后
$d_{002}$ 埃	3.449	3.365	3.445	3.417	3.459	3.423
$L_c$ 埃	50	840	37	95	32	32
$K \sim 600^\circ\text{C}$ 卡/厘米秒 $^\circ\text{C}$	0.089	0.17	0.028	0.06	0.024	0.09
$R$ 微欧姆米	2900	325	3000	2500	3200	2400

产生很大的参数差别。

上述三维排列的增加也影响复合物的体积尺寸。在化学气相沉积基质复合物中,热解碳的基面趋向于与纤维平行,形成同心环。当石墨化时, $d_{002}$ 间距典型地从约 $3.45$ 埃减少至约 $3.36$ 埃。这个晶格的约3%的尺寸变化,将反映出复合物体积的变化,如果不发生能掩盖这些变化的基质裂纹的话。

在新近的研究工作中<sup>[41]</sup>,为了确定尺寸变化,把纤维绕成圆筒(对圆筒轴的缠绕角度为 $60^\circ$ 和 $85^\circ$ ),用化学气相沉积渗入,并在 $2100^\circ, 2500^\circ, 2750^\circ$ 和 $3000^\circ\text{C}$ 中热处理2小时。作了轴向的和径向的移位的测定。图11是以所得数据绘制的,它表明径向的和轴向的尺寸变化百分比是交叉层缠绕角的函数。

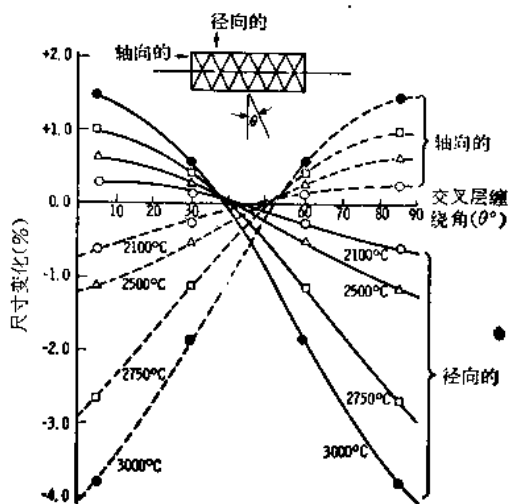


图11 经热处理的碳/碳圆筒的尺寸变化



表5 热处理对各种碳复合物的强度和模量的影响

材 料	热 处 理 温 度 (°C)	抗 张 强 度 (磅/时 <sup>2</sup> )	弹 性 模 量 (10 <sup>6</sup> 磅/时 <sup>2</sup> )	参 考 文 献
毡/化学气相沉积 (爆炸圆筒)	~1100°	4700	2.4	43
	3000	3700	1.4	43
毡/化学气相沉积 (平板)	~1100°	7000	3.2	44
	3000	6000	1.9	44
长丝缠绕/化学气相沉积 (45° 爆炸圆筒)	~1100°	7700	3.5	43
	3000	6600	3.2	43

表6 热处理对各种碳复合物的热膨胀的影响  
热膨胀系数<sup>[45]</sup> 20~1000°C (10<sup>-6</sup>°C<sup>-1</sup>)

材 料	试 验 方 向	热 处 理 前	热 处 理 3000°C 2 小时
毡/化学气相沉积 温度梯度	平 面	5.4	3.4
	垂 直	6.4	5.4
长丝缠绕/化学气相沉积 OY2-5	平 面	4.1	3.9
	垂 直	6.2	5.4
长丝缠绕/化学气相沉积 HMG-50	平 面	1.5	1.0
	垂 直	7.4	5.7
短 纤 维 沥青基质	平 面	3.4	3.0
	垂 直	6.4	6.7

看来平行于纤维方向的尺寸增加是与层面对基体轴的间距减小有联系的。这些尺寸变化与凯茨和美埃(Katz and Meyer)所报导的经热处理的块状热解石墨的数据是一致的<sup>[42]</sup>。他们报导的平行于基面的尺寸变化为+3%，垂直于基面的为-9%。这些结果曾成功地用来预测恒定厚度的双螺线缠绕圆锥结构因热处理面产生的尺寸变化。

除尺寸变化以外，热处理对复合物的性能有相当大的影响，认为这主要是通过尺寸变化对基质结构带来影响。热处理后的碳复合物的强度、模量和热膨胀均降低，而导热率则提高。材料的石墨化进程决定这些变化的程度。表5和表6列出热处理对有代表性的碳复合物的机械性能和热膨胀的影响。这种行为对选择工艺以获取所需性能的材料，又增加了一个机会。

## 五、复合物的制造条件

可用各种技术制取碳/碳复合物。今讨论两种复合物，化学气相沉积/毡和化学气相沉积/长丝缠绕的制造，以说明有代表性的方法。山迪埃实验室材料试验用的飞行器(MTV-1)的飞行试验计划，采用化学气相沉积/毡和化学气相沉积/长丝缠绕作为热屏障的材料<sup>[2]</sup>。在准备写本文时，这些复合物的制造技术和工艺参数，已构成现阶段应用于制造全尺寸结构的技术水平。

### 1. 化学气相沉积/毡

制造现阶段技术水平的化学气相沉积/毡复合物是对一个碳化的人造丝毡基体采用

等温渗入工艺的。人造丝毡圆锥体装在按所需圆锥角制成的石墨芯轴阴模内，在 1200°C 下碳化。渗入工艺用的活性气体是含有平均计算值约 92% 甲烷(CH<sub>4</sub>)的天然气，渗入温度维持于 1100+100°C，炉子内部压力维持在低于 100 托。需要有一个硬化过程先使圆锥截面坚固，即先使密度约达 0.4 克/厘米<sup>3</sup>。这个硬化过程使截面可以机械加工成近似的所需形状。一般分四次渗入操作，每次 12 小时。每次渗入后，进行机械加工，切除表面上的厚皮。作为四次渗入操作的一个函数的公称体积密度为 1.0, 1.5, 1.7 和 1.85 克/厘米<sup>3</sup>。

然后，把化学气相沉积/毡复合物在公称温度 2750°C 至 3000°C 进行热处理，以提高在重返大气层环境中使用时抵抗热应力的能力。沉积后的复合物的结晶参数是： $d_{002} \approx 3.450$  埃， $L_c \approx 40$  埃。热处理把这些数值分别地变为 3.366 埃和 340 埃。复合物的纤维体积百分比为 9%，平均总孔隙度约为 15%。图 12 表示一个全尺寸的圆锥体。

可以用对结构敏感的性能计算出化学气相沉积/毡的各向异性程度。表 7 列出近似



图 12 全尺寸的化学气相沉积/毡圆锥体

表 7 现阶段技术水平的石墨化的化学气相沉积/毡各向异性比例

性 能	各向异性比率	形 状
在平面上*		
超音速度	1.1~1.3	平板
抗张强度	1.0~1.3	平板
抗张模量	0.7~1.3	平板
导热率(于 1500°K)	1.05~1.15	圆锥
热膨胀(至 1500°K)	0.7	圆锥
纵向/径向		
抗张强度	0.9~1.2	圆锥
抗张模量	0.8~1.1	圆锥
导热率(于 1500°K)	0.8~1.0	圆锥
热膨胀(至 1500°K)	1.0~1.5	圆锥

\* 在平面上：周向至纵向  
周向=平行于植针方向  
纵向=垂直于植针方向

数据来自参考文献 32

的各向异性比率。范围较广的比率指出材料性能有显著的分散性。在平面上的各向异性比率表明在平面上的性能与方向有依赖关系，这归因于植针的影响和制毡时原始的纤维分布状态。全尺寸结构的强度性能的各向异性程度低于参考文献所报导的平板的数据。可惜的是，这个各向异性的降低是由于在平面上的抗张强度降低的结果。而抗张强度降低是在从平板扩大至圆锥结构时产生的，如表 5 所示。

## 2. 化学气相沉积/长丝缠绕

在现阶段，制造化学气相沉积/长丝缠绕复合物是对一个双螺旋缠绕的(恒定厚度花型)碳纤维基体采用温度梯度渗入工艺的<sup>[47]</sup>。采用的碳纤维是金钢砂公司的 GSCY 2-5，交货的性能：强度和模量分别为 100,000 磅/吋<sup>2</sup> 和  $4 \sim 6 \times 10^6$  磅/吋<sup>2</sup>。碳纱有 5 股，每股 720 根单丝，纤维密度为 1.4 克/厘米<sup>3</sup>。

用三根纱制成 0.075 吋宽的带，在一个圆锥形的石墨芯轴上缠绕，芯轴形状的设计应考虑到最终复合物结构在热处理时尺寸变化的补偿。每隔 5 个丝的巡回用喷枪喷涂固

定用胶粘剂。图 13 是在进行缠绕的一台麦克林-安地生 (Mc Clean-Anderson) W-2 型机械缠绕机。恒定厚度的缠绕花型在圆锥形

的表面上产生从前至后的缠绕角度变化(图 14)。把缠绕好的零件在 850°C 下热处理 4 小时以碳化它的胶粘剂。

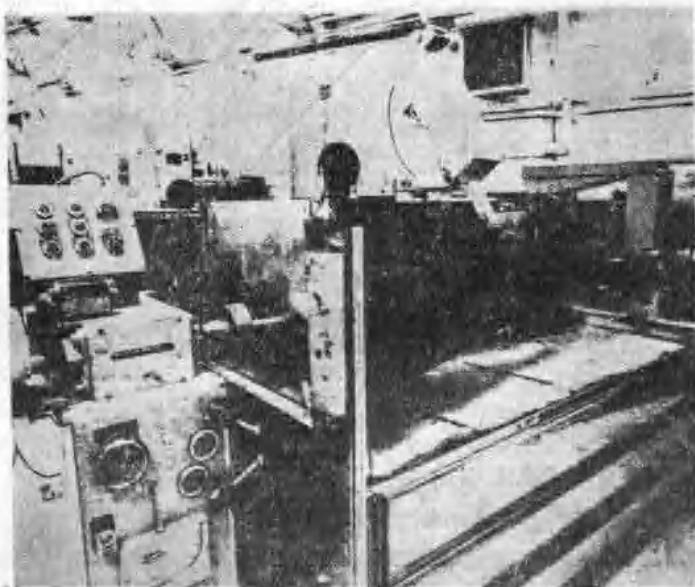


图 13 圆锥形结构的长丝缠绕机

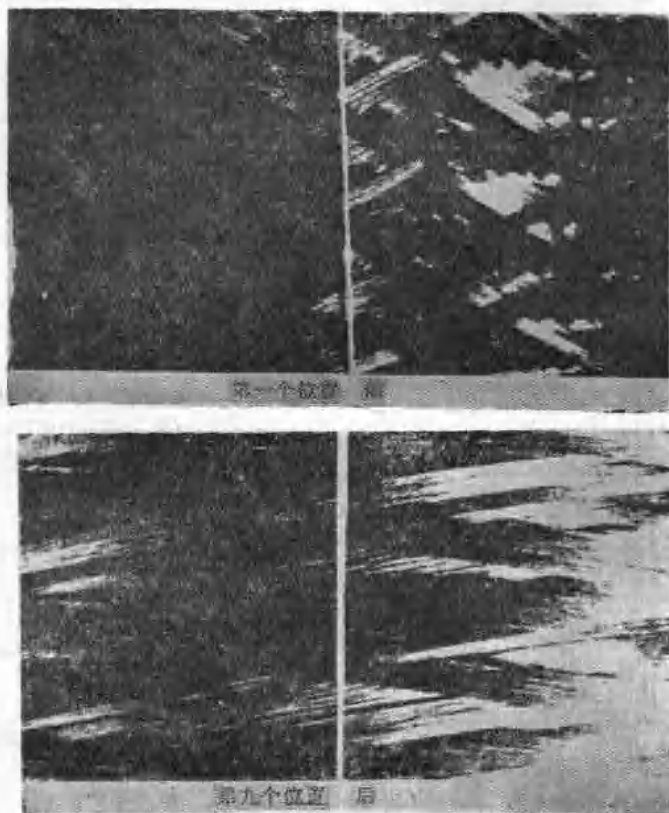


图 14 缠绕角的变化

然后对长丝缠绕基体进行渗入工艺。图 15 是化学气相沉积炉子的详细示意图。最好的渗入条件高度地依赖于基体的几何形状，依赖于是否采用气体沟道（绝热套筒），以及依赖于所需要的热解碳的类别。

从参考文献 47 取得的渗入条件是有代表性的。它是在不采用绝热套筒以引导气体的情况下进行的。甲烷体积百分比为 90%，流速是 60 升/分，开始温度（参考石墨芯轴）为 950°C，逐级升温，每 24 小时升 30°C，需要的总的渗入时间超过 400 小时。图 16 是渗入过程的温度曲线。渗入后的零件的体积密度为 1.5 克/厘米<sup>3</sup>，总孔隙度约为 12%。

一般地，化学气相沉积/长丝缠绕复合物将在 3000°C 热处理 2 小时。热处理后的体

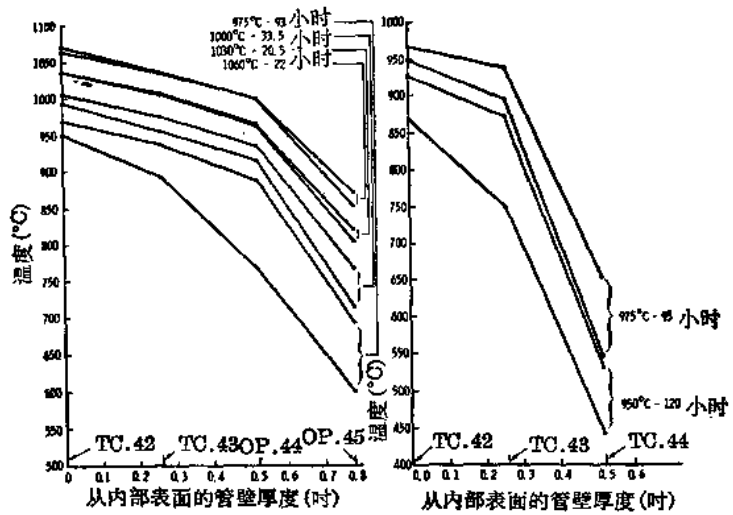


图 16 渗入温度曲线

积密度约为 1.53 克/厘米<sup>3</sup>。表 8 列出全尺寸结构的有代表性的性能。

表 8 现阶段技术水平的化学气相沉积/长丝缠绕的性能

极限强度 (磅/吋 <sup>2</sup> )	
前截面	5525
后截面	10575
初始箍抗张模量 (10 <sup>6</sup> 磅/吋 <sup>2</sup> )	
前截面	3.27
后截面	5.79
抗压强度, 后截面 (磅/吋 <sup>2</sup> )	
纵向	9265
周向	30000
层间抗张强度, 后截面 (磅/吋 <sup>2</sup> )	
	700
层间抗张模量, 后截面 (10 <sup>6</sup> 磅/吋 <sup>2</sup> )	
	1.76
导热率 (3000°K) (英国热量单位/呎·秒·°K)	
径向: 前截面	~0.0018
后截面	~0.0021
纵向: 前截面	~0.0030
后截面	~0.0025
热膨胀 % (室温至 3000°K)	
径向: 前截面	0.7%
后截面	0.7%
纵向: 前截面	0.55%
后截面	0.55%

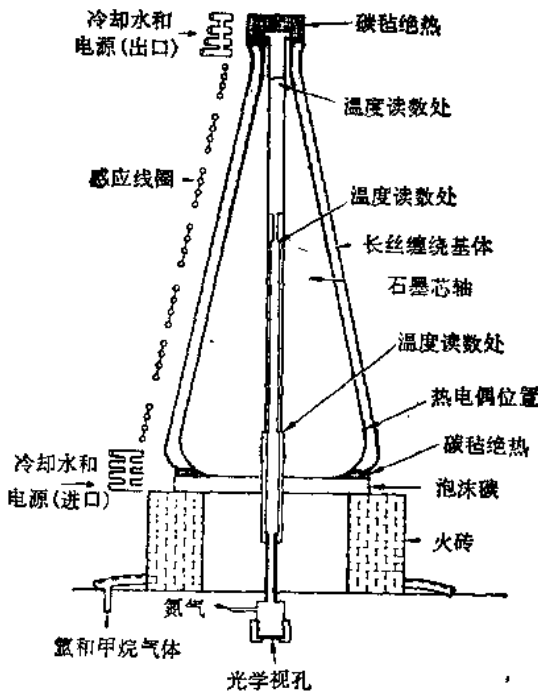


图 15 化学气相沉积炉示意图

## 六、总 结

已对有代表性的工艺与制造技术作了回顾,以表明可利用多样化的制造碳/碳复合物的方法。

可在碳/碳复合物中获得范围广泛的材料性能。它可来自基体纤维和基质材料的多种性能,也可来自形成碳/碳结构的不同方法,和来自所选择的热处理工艺。这三种因素的相互关系着重地指出生产复合物材料的复杂性。必须理解与每个因素有关的各种工艺参数的影响,才能获得特定用途的最好材料。

把碳/碳复合物制成结构件的技术已有

多种,其中有些技术已进展到可以正常地生产高质量的全尺寸部件。为了说明这一点,已描述了两个为某飞行试验计划而发展的例子(化学气相沉积/毡和化学气相沉积/长丝缠绕的圆锥形结构)。

碳/碳复合物的有效的制造仅是有效的使用的第一步。获得一种材料,要对它的性能有一个了解并有一个有成效的制造方法,同样重要的是通过设计使这个材料在实际应用中能获得最高的能力。最后,在对材料能力作出评价前,还必须很好地确定材料在预定的使用环境中的性能反应。

参考文献 47 篇(略)

译自:《SAMPE. Quarterly》Vol. 3, No. 3  
p.10~22.

# 化学气相沉积制备碳/碳复合材料

(国外文献综述)

## 一、序 言

材料科学的发展已进入一个新的阶段。如果说六十年代人们的注意力还集中于研制高强度、高弹性模量的纤维,那末到了七十年代更多的注意力已转向用纤维增强的各种复合材料。目前,美、英、日等国都在生产一些高强度、高弹性模量的碳纤维,并用以增强各种塑料或金属<sup>[1, 2, 3, 4, 5]</sup>。美国政府和一些垄断企业还开设了一系列高温材料包括高温复合材料研究项目,如高强高密度石墨、石墨布和碳布增强的酚醛复合材料、纤维和晶须增强复合材料、热解石墨及热解石墨合金等<sup>[6]</sup>,以适应宇航工业对特殊耐高温和高强度材料的需要。

1965年左右,美国超高温公司(Super-Temp. Co.)发展了一种新型高温材料,称为增强热解石墨(简称RPG)。它属于以碳毡或碳纤维编织物为基,用化学气相沉积渗透制得的一种碳/碳复合材料。这种材料具有强度重量比大、升华温度高、抗热震性良好等很多优点<sup>[7, 8, 9]</sup>。这种材料宏观上是各向同性的,因而可消除一般热解石墨存在的那种易于分层的现象和残余应力等弊病<sup>[10, 11, 12, 13]</sup>,作为大型高温结构材料,引起人们的重视。

虽然这种材料称为增强热解石墨,但增强机理与一般纤维增强材料的概念不同,它是通过材料结构的变化来实现的。纤维起不到增强基质与提高材料模量的作用,只能起沉积基体或骨架的作用<sup>[14, 15, 16]</sup>。

目前美国有几家公司,如超高温公司,山迪亚试验室(Sandia Laboratories)等都已进行了大量工作<sup>[17, 18, 19, 20, 21]</sup>,企图把这种材料用于再入热防护、高温管道系统、原子火箭发动机、飞机煞车片、热压模、蒸发皿、背衬材料及火箭喷管等方面。1970年山迪亚试验室采用这种材料制成两个全尺寸头锥,并成功地进行了再入飞行试验<sup>[19, 17]</sup>。美国宇宙飞船Apollo SNAP 27\*曾用这种材料作成同位素温差电动势装置外筒送往月球<sup>[22]</sup>。

所谓碳/碳复合材料除了碳纤维增强热解石墨外,还包括碳纤维增强碳化树脂及碳纤维增强石墨等<sup>[23, 24]</sup>。由于制备方法不同,材料性能有很大差异。一般说来,化学气相沉积制备的碳/碳复合材料比树脂浸再碳化制得的材料性能要好一些<sup>[25]</sup>。本文仅就化学气相沉积制备碳/碳复合材料的方法及其性能作一介绍。

## 二、制备方法

化学气相沉积已经是人们比较熟悉的一门技术了,曾经用它成功地制备了热解石墨及氮化硼等<sup>[26]</sup>。然而用这种技术制备复合材料还是最近几年的事<sup>[27]</sup>。与制备热解石墨不同,制备增强热解石墨主要在低温下进行以便使碳氢气体在基体的微孔隙内热解沉积。如果用碳毡作基体,则气相沉积围绕基体毡中每根纤维进行。由于沉积的结果纤维直径不断增加,直到同邻近纤维接触为止。其典型显微结构示于图1。

\* SNAP 核能辅助电源系统(美国)



图1 化学气相沉积/碳毡显微结构照片 ×75

从国外已发表的资料来看,目前工艺上已基本成熟,对沉积机理也进行了一定的研究<sup>[28, 29]</sup>。有人这样认为:在发生化学气相沉积碳之前,在含碳的气体里先生成一些所谓活化基团,然后与沉积表面接触而发生气相沉积。为了取得致密的碳/碳复合材料,在沉积过程中必须让这些活化基团扩散到基体孔隙内部。假如含碳气体在通过多孔基体之前生成活化基团的速度过大,就容易形成表面涂层。这对进一步渗透是很不利的。

### (一) 方法的建立

化学气相沉积制备碳/碳复合材料的主要设备是一个能抽真空的炉子(电阻加热或感应加热均可)。被渗透的多孔结构物件放在发热体内,使碳氢气体不断地通过被加热的基体表面即可发生热解沉积。

关于制备方法,有人把它分为两大类,即所谓静态法与动态法<sup>[30]</sup>。静态法是让反应气体扩散到多孔基体里去,反应副产物再从多孔基体里扩散出来。动态法是迫使反应气体强行通过多孔基体并挤出副产物。也有人按实际操作方法把它分为四种:均热法,热梯

度法,压差法及脉冲法<sup>[28]</sup>。下面按后一种分类法加以介绍。

#### (1) 均热法<sup>[28]</sup>

所谓均热法,就是将被渗的物件放在均热空间里,在适当的低压下,让碳氢气体在均热的多孔物件表面流过,此时一部分含碳气体扩散到物件的孔隙内发生热解,碳就沉积下来,而副产物气体再扩散出来。显然沉积速度是被气体扩散所支配的。

超高温公司的最大的炉子炉壳直径达3.36米,热区直径1.38米,高1.93米,温度可达1900°C。操作时将被渗的物件放在发热体中心处,原料气体从炉底进入,扩散到整个发热空间,反应副产物气体由炉顶排除出去。

通常沉积温度为900~1100°C,压力1~150毫米汞柱。渗透过程一般要经过多次才能完成,因为中间需要进行机械加工去掉表面硬壳。每次渗透时间为60~120小时。

#### (2) 热梯度法<sup>[28]</sup>

这种方法与均热法类似,其过程也受气体扩散支配,但炉压较高(典型~1大气压),而且沿基体厚度方向造成一定温差。碳氢气体首先与基体的低温表面接触,逐渐往里扩散。这样,由于温度的影响,越往基体里边沉积得越快。此法可以有效地防止表面涂层。

图2是热梯度法示意图。采用感应加热(发热体作成芯棒状),被渗透物件固定在发热体的外侧。感应线圈用一个陶瓷绝热套保护起来,使之和发热体产生的热隔离开。炉壳用水冷并有碳毡绝热。原料气体由炉底导入。



73406

• 15 •

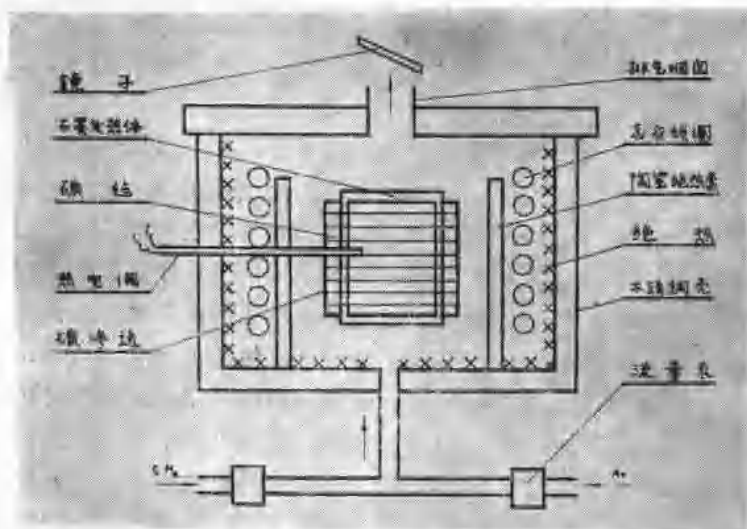


图2 热梯度法渗透炉示意图

热梯度法沉积速度较快，随着沉积时间的延长温度梯度越来越小，直到后来内外温度趋于一致。

### (3) 压差法

所谓压差法是沿着基体厚度方向构成一定压力差，迫使反应气体强行通过多孔物件，如渗透圆筒时，反应气体可以通到圆筒里边，而从外表面排出，或者迫使气体由外表面进入到圆筒里去，而从内表面排出来。前者称为内-外压差法，后者称为外-内压差法。图3是内-外压差法示意图。被渗透的物件放在加热体中心部位，采用电阻加热，碳氢气体从炉底进入。假定入口压力为  $P_1$ ，未反应的气体和反应的副产物的排除口压力为  $P_2$ 。因为气体流速受圆筒透气性的限制，所以压力  $P_1 > P_2$ 。这个压差对渗透是有利的。

限制渗透的关键问题，仍然是表面沉积下来的涂层。沉积一开始可能建立起压差  $\Delta P$ ，但经过一段时间的渗透，孔隙逐渐被填充，有的小孔可能被堵死，这样，渗透物件的透气性将大为降

低，对气流的阻力也将越来越大，因而在进气表面上的沉积速度越来越增加。一旦表面形成一个完整涂层，渗透也就停止了。此时也可以和均热法一样，用机械加工去掉表面涂层，再继续渗透。压差法沉积速度是比较快的，渗透时间也比较短，但设备的每一环都要求紧密配合以防漏气。

### (4) 脉冲法<sup>[28]</sup>

这种方法是一种改进了的均热法，在渗透过程中利用脉冲阀交替地充气和抽真空。图4是脉冲法示意图。石墨发热体用感应加热，温度可达  $816 \sim 1010^\circ\text{C}$ 。在渗透过程中多孔物件暴露在反应气体中几秒钟后抽空。抽空过程对于反应副产物气体排除是有利的。

这种方法对温度很敏感。但如能适当地选择温度，密封石墨深孔可达氢透气率小于  $1.3 \times 10^{-10}$  厘米<sup>2</sup>/秒，因此对于制造不透气石墨非常有利。

从以上介绍可以看出，均热法操作方便，同一炉内可装不同形状和大小的样品，但这种方法渗透周期长，表面容易生成涂层，故必

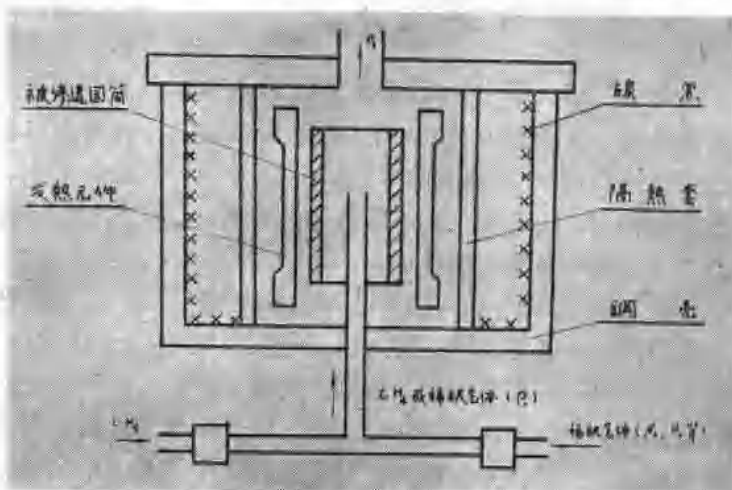


图3 内-外压差法渗透炉示意图



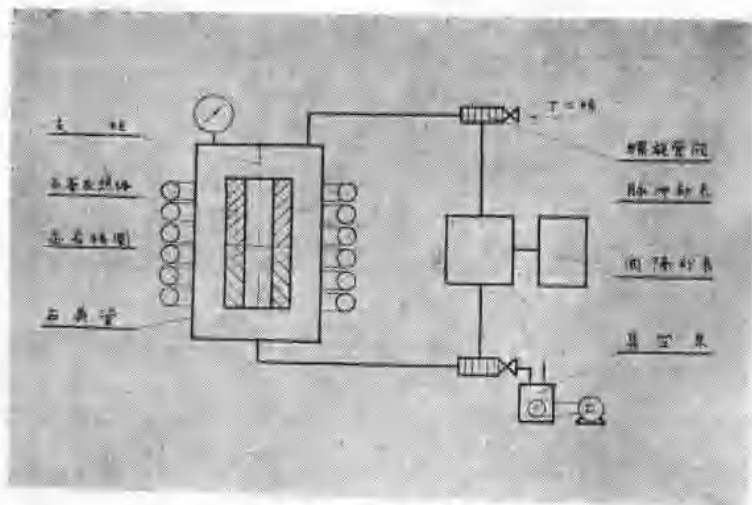


图4 脉冲渗透炉示意图

须经中间加工后才能继续渗透。热梯度法对于那些大孔隙长丝缠绕的基体是适用的<sup>[31, 44]</sup>，能得到较高密度，但不能适应复杂形状。压差法对于透气性低的物件较为合适，因为沿着厚度方向能造成压差，所以对渗透是有利的，而对于形状不规整的样品则不太合适。这种方法也容易生成表面涂层，故需中间加工。脉冲法对于制造不透气的石墨是比较合适的，因为它能增加渗透深度。

关于各种方法的详细情况可参看文献<sup>[7, 21, 25, 32]</sup>。

## (二) 基体的选择

Leeds 等人<sup>[33]</sup>曾就碳/碳复合材料的基体，如人造毛、尼龙、羊毛、棉花、聚氨酯甲酸乙酯泡沫 (Polyurethane foam) 等碳化材料进行研究。试验结果表明，碳化人造毛毡和羊毛毡作基体最好。

Gebhardt<sup>[21]</sup>和 Bauer<sup>[32]</sup>等研究了各种编织体对材料性能的影响。Pierson<sup>[34]</sup>研究了碳化人造毛毡和羊毛毡作基体情况。从复合材料性能来看，羊毛碳毡为基的性能更好一些。这主要是由于不同的成毡机理所造成。

大家都知道，人造纤维和其他合成纤维是通过喷丝头拉出来的，其表面比较光滑，用普通办法不能成毡，需要用机械的办法，即所谓针刺法，将一部分纤维通过针刺使之垂直于毡面而成毡。通常，针刺后垂直毡面纤维与平行毡面纤维之比为  $1/5 \sim 1/10$ <sup>[35]</sup>。

由于针刺成毡，在成毡过程中被针刺部位受到损坏而成为薄弱环节。将人造毛

毡为基的复合材料进行力学试验并观察断面，确实发现针刺部位是断裂的主要根源。

羊毛由于本身长有鳞片，经加热润湿以后纤维发生卷曲，鳞片也张开。这样，再加上机械锤打作用纤维互相自锁而自然成毡。Pierson 采用纯羊毛制成的毡子，宏观密度为  $0.54 \sim 0.61$  克/厘米<sup>3</sup>。

无论是羊毛毡还是人造毛毡均需先成毡然后碳化。人造毛毡碳化比较容易而羊毛毡则较为困难。在对羊毛毡作热失重分析时曾发现在  $300 \sim 400^\circ\text{C}$  失重最大。因此在碳化过程中，对此温度区域需特别小心，缓慢地加热，否则纤维会熔化结瘤。对2吋厚的羊毛毡碳化到  $1000^\circ\text{C}$  采用的加热曲线如图5所示。

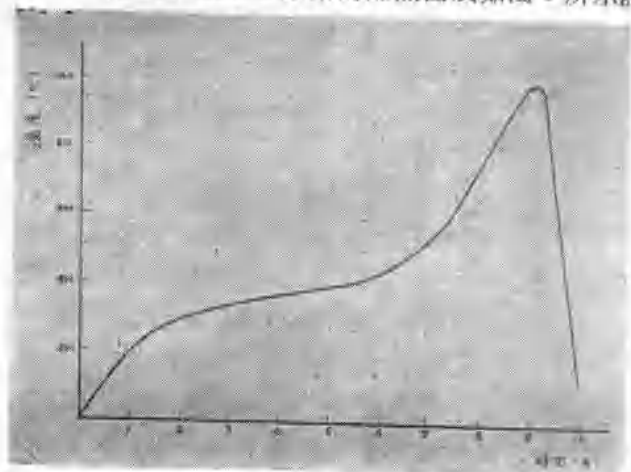


图5 羊毛毡加热碳化曲线<sup>[34]</sup>