

[补充信息]

液相汽化 TG-CVI 法制备 C/C 复合材料的组织和性能

季根顺^{1,2,✉}, 陈晓龙^{1,2}, 贾建刚^{1,2}, 李小龙¹, 龚静博¹, 郝相忠³

1 兰州理工大学省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室,兰州 730050

2 兰州理工大学白银新材料研究院,白银 730900

3 甘肃郝氏碳纤维有限公司技术中心,兰州 730010

[Supplementary Information]

Liquid Phase Vaporization TG-CVI Method Prepared C/C Composites: Microstructure and Properties

Ji Genshun^{1,2,✉}, CHEN Xiaolong^{1,2}, JIA Jiangang^{1,2}, LI Xiaolong¹,
GONG Jingbo¹,HAO Xiangzhong³

1 State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals,Lanzhou University of Technology,Lanzhou 730050,China

2 Baiyin Research Institute of Novel Materials,Lanzhou University of Technology,Baiyin 730900,China

3 Technology Center of Gansu Haoshi Carbon Fiber Co.Ltd,Lanzhou 730010,China

试验装置的设计

设计思路: CVI 是制备高性能 C/C 复合材料的首选方法,利用 CVI 实现 C/C 复合材料快速致密化的关键是沉积装置,因 TG-CVI 制备 C/C 复合材料时可现实温度梯度方向上的顺序沉积,能有效抑制试样表面结壳现象的优点。而 CLVI 中所使用的液态前驱体向致密化前沿短的扩散路径及液-气对流形成大的温度梯度,也可大大提高致密化速率。因此本文结合 CLVI 工艺和 TG-CVI 法的优点,通过查阅国内外资料,自行设计了前驱体蒸发与热解碳沉积为一体的沉积装置,实现以液相汽化 TG-CVI 制备 C/C 复合材料。

本试验中利用自制实验装置制备 C/C 复合材料,主要由以下五大系统组成:

(1) 加热装置与反应容器:采用特殊电阻加热方式,电源选用交流电;反应容器采用非金属材料,本试验选用玻璃钢,规格为 $\phi 219\text{ mm}\times 650\text{ mm}$;

(2) 冷凝排气系统:反应容器上部安装冷凝器,未及反应沉积热解碳的气态碳源经过冷凝器回流再利用,反应废气可经处理后排入大气。

(3) 液体补给系统:随着沉积过程的进行,液态碳源大量消耗,通过设计液体补入口,由打油泵添加液态碳源,容器内液体的消耗量和补入量可由液位计观察。

(4) 测温系统:选用两根 WRNK-187 K 型热电偶,置于环形预制体的内外壁,分别测量预制体内外壁的温度,用于确定初始沉积温度和计算预制体内外壁之间的温度梯度,温度示数由多路温度显示器实时监测。

(5) 保护系统：因多数液态烃均具有易燃特性，因此在升温前通入保护气体用于提高安全性和防止复合材料氧化，本试验采用 N_2 作为保护气。

试验材料

预制体：普通碳毡，初始密度 0.14 g/cm^3 ，厚 10 mm ，纤维含量为 $8 \text{ vol}\%$ ，由甘肃郝氏碳纤维有限公司生产；前驱体：环己烷，分析纯，由甘肃宏瑞化玻仪器有限公司提供；发热体：空心石墨，尺寸为内径 33 mm ，外径 45 mm ，长度为 500 mm ，由甘肃郝氏碳纤维有限公司提供。

试样处理与表征

偏光金相试样的观察分析：

①制备：将待处理复合材料用精密金相切割机加工切割成块状试样，并进行清洗干燥。采用冷镶的方式对其镶嵌。所用的镶样试剂为：环氧树脂、乙二胺、邻苯二甲酸二丁脂，比例分别为 $9:1:0.1$ 。将混合后的试剂搅拌均匀后注入口径为 15 mm ，高度为 10 mm 的 PVC 管模具中，使试剂完全浸没试样。经 12 h 固化后，采用不同粗细 ($360\sim 2000$ 目) 的水磨砂纸进行粗磨与细磨，然后分别用不同粒度 ($5 \mu\text{m}$ 、 $2.5 \mu\text{m}$ 、 $1 \mu\text{m}$) 的金刚石悬浮液对细磨后试样进行抛光，直至试样表面光亮无划痕。

②观察：将制备好的金相试样置于 Carl Zeiss Axio Imager A2M 型偏光显微镜下进行观察，放大倍数选择 $500X$ 和 $1000X$ 。

③消光角的测量：在偏光视野中选择一根表面沉积了解热碳的纤维进行观察：首先固定起偏器，从正交位置开始转动检偏器，观察纤维周围解热碳的光强变化，待到解热碳消光十字两翼完全重合时停止，检偏器所转过的角度即为该种复合材料的消光角。

高温热处理：将待处理样品放在石墨坩埚后置于 ZT-18-22 型真空碳管炉中，设定热处理温度为 $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ ，保温 2 h ，升温速率为 $0\sim 300 \text{ }^\circ\text{C}$ ， $6 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ； $300\sim 1400 \text{ }^\circ\text{C}$ ， $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ； $1400\sim 2000 \text{ }^\circ\text{C}$ ， $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ；

晶化程度表征：将复合材料切割制成大小为 $10 \text{ mm}\times 10 \text{ mm}\times 5 \text{ mm}$ 的测试试样，采用 Rigaku D/Max-2400 型 X 射线衍射仪对试样进行测试，以 Cu 靶的 $K\alpha$ 为入射光，测试条件为 $40 \text{ KV}/100 \text{ mA}$ ，扫描角度范围为 $10\sim 80 \text{ }^\circ$ ，控制扫描速度为 $5 \text{ }^\circ/\text{min}$ ，扫描步长为 0.02 ° 。利用布拉格方程计算 C(002)面间距。

$$2d_{(002)} \sin \theta = \lambda \quad (1)$$

式中： θ 为 C(002)面衍射角， $^\circ$ ； λ 为 X 射线衍射波长， nm 。

抗弯强度测试与计算：将复合材料切割、精磨制成尺寸为 $30 \text{ mm}\times 5 \text{ mm}\times 4 \text{ mm}$ 的测试试样，采用三点弯曲法，在 MTS-E44.304 型电子万能试验机上进行抗弯试验，并记录载荷-位移曲线。测试条件为：载荷沿试样厚度方向加载，如图 S1 所示，固定跨距为 20 mm ，加载速度为 $0.5 \text{ mm}/\text{min}$ 。抗弯强度计算公式为：

$$\sigma_f = \frac{3pL}{2bh^2} \quad (2)$$

式中： σ_f 为抗弯强度， MPa ； P 为断裂载荷， N ； L 为跨距， mm ； b 为试样宽度， mm ； h 为试样厚度，

mm。

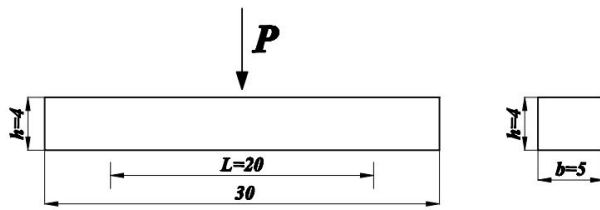


图 S1 三点弯曲法测试示意图

Fig.S1 Schematic diagram of three-point bend test

断口形貌的观察：本试验使用 Quanta450FEG 型扫描电子显微镜在不同的放大倍数下观察三点弯曲试样断口形貌。