

# 热解碳微观结构调控与纳米压痕测试

房金铭, 冯志海, 张中伟

(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)

**摘要:** **目的** 研究前驱体种类对热解碳结构的影响及热解碳的性能。**方法** 以甲烷为主要前驱体, 添加5%丙烯, 在碳布缝合预制体上进行沉积实验, 对所得具有不同结构热解碳的样品进行纳米压痕测试。**结果** 添加丙烯降低了实验温度, 所得沉积效率仍高于纯甲烷, 所得热解碳结构在不同时期有所差异。纤维束内部的热解碳结构对材料的整体性能影响较大, 当纤维表面为ISO结构热解碳时, 纤维束内硬度和模量偏高, 分别为3.96 GPa和32.0 GPa, 断裂模式为脆性断裂; 当纤维表面为RL结构热解碳时, 纤维束内的强度和模量偏低, 分别为1.93 GPa和19.7 GPa, 断裂模式为假塑性断裂。**结论** 前驱体的种类对热解碳的结构影响较大, 所得材料性能具有较大差异。

**关键词:** 前驱体; 热解碳; 微观结构; 纳米压痕

**DOI:** 10.7643/issn.1672-9242.2016.03.013

**中图分类号:** TJ04 **文献标识码:** A

**文章编号:** 1672-9242(2016)03-0082-06

## Micro-structure Control of Pyrocarbon and Nano Indentation Test

FANG Jin-ming, FENG Zhi-hai, ZHANG Zhong-wei

(Aerospace Materials and Technology Research Institute, Science and Technology on Advanced Functional Composites Laboratory, Beijing 100076, China)

**ABSTRACT: Objective** To study the influence of precursor for the pyrocarbon texture and the property of pyrocarbon. **Method** Methane was used as the main precursor, and deposition experiment was conducted on carbon cloth stitched preform after adding 5% propylene. After that, nano indentation experiment was performed for the deposited pyrocarbon samples with different textures. **Results** It was found that higher deposition efficiency was got at lower experiment temperature when propylene was added as compared to pure methane, and different pyrocarbon texture was obtained at different stages. The hardness and modulus of different samples were measured by the nano indentation method. It was found that the texture of pyrocarbon in the bundle had obvious influence on the materials' properties. When the pyrocarbon texture in fiber bundle was ISO, the strength and modulus in the bundle were relatively higher, with values of 3.96 GPa and 32.0 GPa, respectively, and the fracture mode was brittle fracture. When the pyrocarbon texture in fiber bundle was RL, the strength and modulus in the bundle were relatively lower, with values of 1.93 GPa and 19.7 GPa, respectively, and the fracture mode was pseudoplastic fracture. **Conclusion** The types of precursor had great influence on the structure of pyrolytic carbon, and the material properties had obvious difference.

**KEY WORDS:** precursor; pyrocarbon; microstructure; nano indentation

碳/碳(C/C)复合材料作为当今新材料领域中 重点研究和开发的超高温材料, 具有良好导电、导

收稿日期: 2016-01-12; 修订日期: 2016-02-19

Received: 2016-01-12; Revised: 2016-02-19

作者简介: 房金铭(1988—), 女, 北京人, 硕士, 主要研究方向为功能结构一体化复合材料。

Biography: FANG Jin-ming (1988—), Female, from Beijing, Master, Research focus: functional integration structure composite materials.

热、轻质、耐摩擦、耐热和耐腐蚀等性能,特别是在高温下其力学性能优于常温,从而使其在航天航空领域中的地位越来越高<sup>[1-5]</sup>。化学气相渗透工艺(CVI)是制造碳/碳复合材料最常用的方法之一,该方法是将有机前驱体在高温下裂解生成含碳小分子,小分子再次结合脱氢形成基体碳,基体碳以化学或物理吸附的形式在纤维表面生长的过程<sup>[6]</sup>。该方法得到的基体碳统称为热解碳,按光学结构划分,低温热解碳可以分为光学粗糙层(RL)、光学光滑层(SL)和各向同性(ISO)等<sup>[7]</sup>。热解碳微观结构的差异导致其性能具有较大不同,进而影响材料的整体性能。化学气相渗透常用的前驱体有多种,通常为含碳量较高的有机小分子,如甲烷、丙烷、丙烯等,甚至像乙醇等具有含氧基团的有机分子也可以作为前驱体<sup>[8]</sup>。考虑实际生产,前驱体应为容易获得的碳源。甲烷是天然气的主要成分,而天然气在我国的来源较为广泛,价格低廉,因此甲烷或天然气被认为是较为理想的前驱体,但纯甲烷的实验温度较高,对实验设备的要求较高,且消耗的能源更多。

纳米压痕是近年来研究材料微观硬度和模量常用的方法,纳米硬度表征在压头压入材料表面的过程中,压痕表面积投影的单位面积所承受的瞬时力,是样品对接触载荷承载能力的度量<sup>[9]</sup>。弹性模量则是代表原子间的结合力,会随着原子间距的减小而增大<sup>[10]</sup>。采用纳米压痕的方法能够对材料微观结构有更加深入的认识。文中以甲烷为主要前驱体,对比添加丙烯前后的沉积效率及热解碳的结构形式,并采用微观和宏观的性能测试方法对其性能作出评价。

## 1 实验

### 1.1 原料

前驱体材料为甲烷、丙烯,纯度均为 99.99%。织物结构为碳布缝合预制体。

### 1.2 仪器设备

自制等温化学气相渗透炉(ICVI),温度上限为 1200 °C,与文献[11]中所用设备和模具相同。测试仪器有偏光显微镜、扫描电镜、纳米压痕仪、万能力学试验机,力学测试参照 QJ 2099—1991,采用三点弯曲法。

### 1.3 实验过程

该实验重点研究对比在以纯甲烷和甲烷、丙烯混合气体为前驱体的条件下致密化结果的差异,实验条件设置见表 1。

表 1 实验条件  
Table 1 Experimental conditions

试验编号	前驱体种类	温度 / °C	压力 / kPa	滞留时间 / s
1	CH <sub>4</sub>	1095	10	0.5
2	CH <sub>4</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (95:5)	1075	9.1	0.5

实验中,对于纯甲烷采用较高的反应温度和压力,以此为参照,并结合丙烯与甲烷的活化能与分子量的差异以及相关资料<sup>[6]</sup>,将二者混合后的温度为 1075 °C,压力为 9.1 kPa。在两种实验条件下对预制体进行致密化,测量两块预制体的质量增加率,观察它们的微观结构。

用 DETCHEM 和 COMSOL 软件对不同实验条件反应结果进行预测。DETCHEM 软件是 Olaf Deutschmann 等人编写的类似于 Fluent 的一款模拟软件,里面含有多种反应室模型和多种气体裂解的较为完整的基元反应,以及较为完整的热力学参数,能够实现气体在流动过程中气相反应和表面反应的模拟,从而预测所生成物质的成分以及各组分在反应室内的分布<sup>[12]</sup>。

采用纳米压痕仪测量材料的硬度,区分在不同工艺下所得材料性能的差异。纳米压痕测试可以缩小到纳米尺度。文中试图用纳米压痕的方法分析不同热解碳所形成材料的微观性能差异。将样品进行抛光处理,采用中国科学院力学研究所的 Agilent Nano Indenter G200 进行试验测定。每种结构在试样范围内取 5 个试验点。

压入硬度  $H_{\pi}$ , 定义为试验载荷  $F$  除以压头和试样接触的投影面积  $A(h_c)$ , 见式(1):

$$H_{\pi} = \frac{F}{A(h_c)} \quad (1)$$

压入模量  $E_{\pi}$  按式(2)和式(3)计算:

$$E_{\pi} = (1 - \mu_s^2) / \left( \frac{1}{E_r} - \frac{1 - \mu_i^2}{E_i} \right) \quad (2)$$

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi} S}{2\beta \sqrt{A(h_c)}} \quad (3)$$

式中:  $E_r$  为压入折合模量(reduced modulus), GPa;  $E_i$  和  $\mu_i$  分别为压头的弹性模量和泊松比, 金剛

石分别取 1140 GPa 和 0.07;  $\mu_s$  为试样的泊松比;  $S$  为接触刚度, N/nm;  $\beta$  为与压头几何形状有关的常数, 文中采用的为玻氏压头, 此种压头  $\beta=1.034^{[13-14]}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同条件下热解碳结构的差异

设计好实验条件, 用 DETCHEM 对不同实验条件的反应结果进行计算预测, 运用 COMSOL 软件分析计算结果, 如图 1 所示。该图为实验条件下前驱体的反映情况。由实验条件预测结果可知, 当前驱体为纯甲烷时, 即使在较高温度下, 甲烷的分解仍然较为缓慢; 添加 5% 丙烯混合后, 丙烯在初始阶段已经完全热解, 同时甲烷的热解率得到提升, 反应器中间位置的分解率从 18.5% 提升至 33.1%。正如前期的分析预测, 添加少量丙烯能够促进甲烷的分解, 成碳分子  $C_2H_2$  和  $C_6H_6$  的比例都得到了很大的提升。

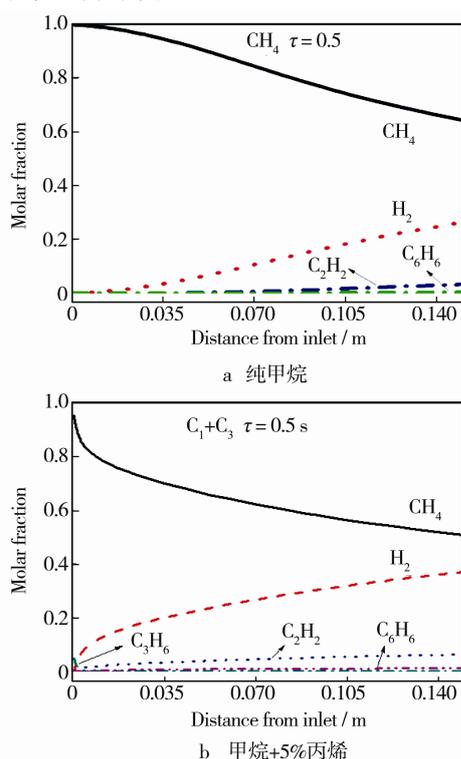


图 1 前驱体生成成碳分子过程

Fig.1 The generation process of carbon molecules from the precursor

对沉积所得样品在偏光显微镜下进行观察, 发现在两种不同实验条件下, 所得材料的微观结构具有较大差异。以甲烷为前驱体的样品, 随着沉积时间的延长, 纤维表面沉积热解碳的结构发生变化。首先在纤维表面得到各向同性结构 (ISO) 的热解

碳, 随着沉积时间的延长, 热解碳的结构逐渐由各向同性 (ISO) 向粗糙层 (RL) 结构转变, 随着沉积的继续进行, 逐渐转变成光滑层 (SL) 结构。

与纯甲烷的沉积不同, 采用在甲烷加丙烯的条件下进行沉积, 纤维表面首先得到了 RL 结构热解碳, 而后随着沉积的进行, 得到了 SL 结构。热解碳结构的变化主要是因为沉积过程中预制体的结构逐渐发生变化<sup>[15-16]</sup>, 而两种实验条件下初始热解碳结构的差异主要在于前驱体种类的不同。根据热解碳的生成机理, 可见在添加少量丙烯后能够有效促进甲烷的裂解, 更加容易生成成碳大分子, 进而容易得到高织构热解碳。

在沉积进行 20 h 后, 采用纯甲烷沉积的样品的质量增加率达到 27.11%, 采用混合气体的样品为 39.95%。最后将样品 1 沉积 120 h, 样品 2 沉积 70 h, 二者的最终密度分别为 1.45, 1.52 g/cm<sup>3</sup>, 二者的微观结构如图 2 所示。根据偏光显微镜的观察结果可以发现, 采用纯甲烷沉积时, 纤维束内主要以各向同性热解碳为主, 边缘存在粗糙层和较厚的光滑层。采用混合气体沉积时, 纤维束内以 RL 结构热解碳为主, 边缘结构与纯甲烷沉积较为相似, 为粗糙层和较厚的光滑层。

### 2.2 纳米压痕测试

实验所得材料的热解碳结构较为复杂, 若单纯采用宏观力学性能测试方法很难弄清热解碳结构对材料整体性能的影响, 因而引入了微观力学性能测试, 采用纳米压痕的方法对材料的不同区域微元进行硬度测量。

测试对象主要以单根纤维束为一个微元组, 根据图 2 热解碳的分布规律, 可见二者的差距主要存在于纤维束内部, 对纤维束内部和边沿不同部位进行纳米压痕测试, 即可分辨 ISO 结构与 RL 结构对纤维束整体性能的影响和影响材料整体性能的主要区域。选取两样品纤维束内和边沿部位为测试点, 其加载-卸载曲线如图 3 所示, 测得的硬度和模量如图 4 所示。由加载-卸载曲线可以看出, 当压头与材料表面接触到施加载荷再到卸载的整个过程为完全弹性形变, 但加载和卸载没有完全重合, 说明过程中有能量耗散。图 4 显示了样品的硬度和模量随压入深度的变化曲线, 考虑样品表面可能存在粗糙不平的现象而出现测试误差, 而压入过深周围的样品环境则会影响到测试结果, 所以所有样品的硬度和模量均在压入深度为 200~210 nm 附近取值。表 2 为测

试结果，由实验结果可知，当束内热解碳结构为 ISO 结构时，其硬度和模量均较大；为 RL 结构时，其硬度和模量均较小。在纤维束边沿部位，材料的硬度

和模量较为接近。根据纳米硬度与模量的概念可知，乱层结构（ISO 结构）排列更加紧密，分子之间的距离更小，比石墨结构（RL 结构）有更高的承载能力。

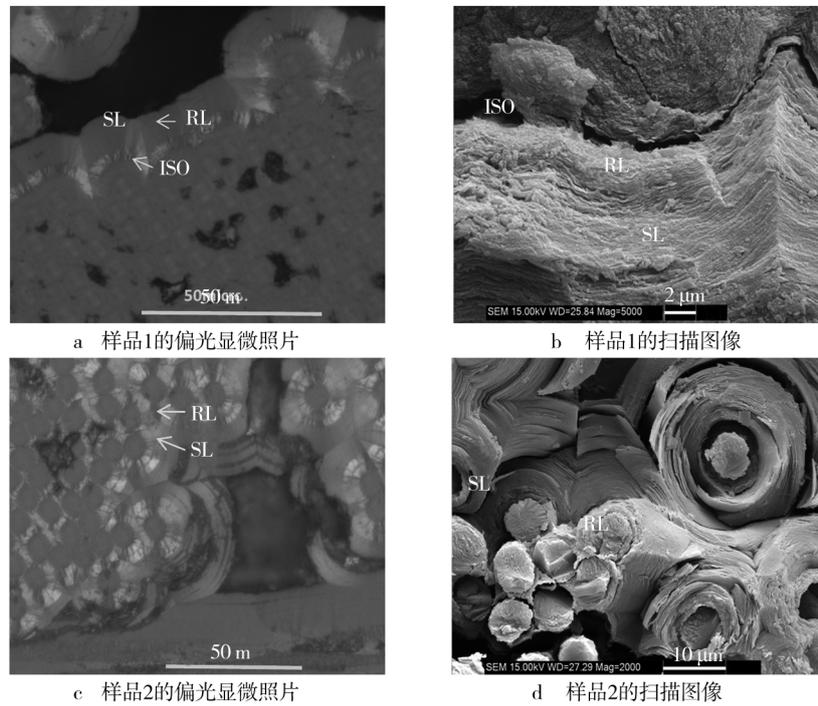


图 2 预制体内部的微观结构

Fig.2 The microstructure inside the preform

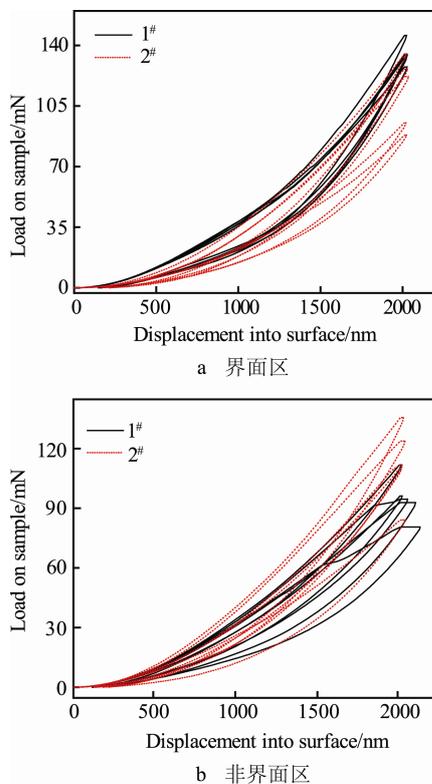


图 3 两种试样纤维基体界面处与非界面处热解碳的加载-卸载曲线

Fig.3 Loading-unloading curves for interface of fiber and matrix and matrix away from the interface of the two samples

表 2 样品的平均硬度与模量

Table 2 Average hardness and modulus of the samples

取点位置	硬度/GPa	模量/GPa
1#束内	3.96	32.0
1#边沿	3.61	24.7
2#束内	1.93	19.7
2#边沿	3.29	25.4

两组样品的断口形貌如图 5 所示，两组样品测量弯曲性能的应力-应变曲线如图 6 所示，力学性能数据见表 3。将纳米压痕硬度测试与宏观弯曲性能结果相对照，发现纤维束内部热解碳的结构对材料的整体性能有较大的影响。由于沉积时间较短，材料的密度较低，所得力学性能偏低，但仍然能够发现二者性能特点。当纤维束内部以 ISO 结构热解碳为主时，整体力学性能偏高，断口较为平齐，为典型的脆性断裂特征；当纤维束内以 RL 结构为主时，整体力学性能偏低，纤维拔出较为明显，断裂伸长率较高，为假塑性断裂特征。

表 3 样品性能对比

Table 3 Contrast of properties of the two samples

编号	密度/(g · cm <sup>-3</sup> )	强度/MPa	模量/GPa	微观结构
1	1.45	53.79	29.1	ISO-RL-SL
2	1.52	38.3	13.3	RL-SL

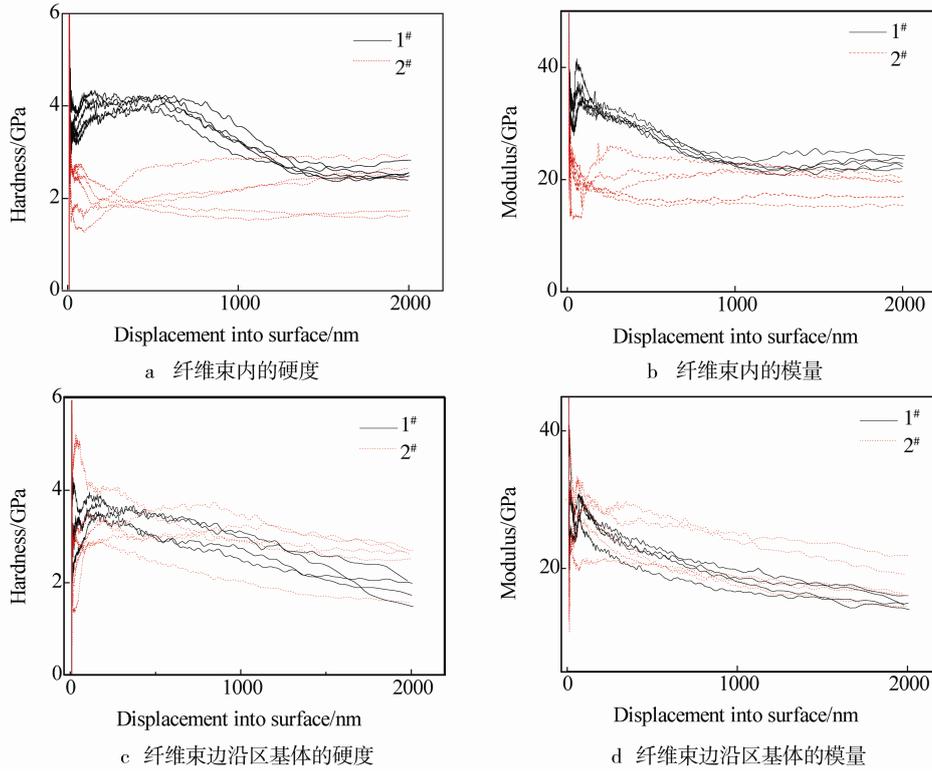
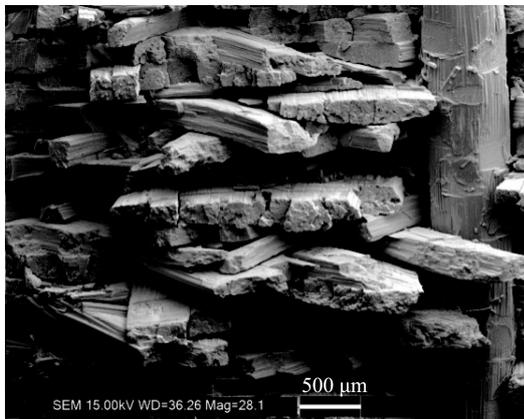
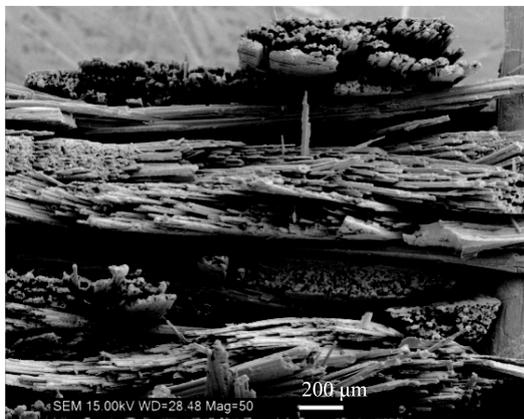


图4 两种试样的硬度和模量

Fig.4 Hardness and modulus of the two samples



a 1号样品



b 2号样品

图5 断口扫描图像

Fig.5 SEM images of fracture morphology

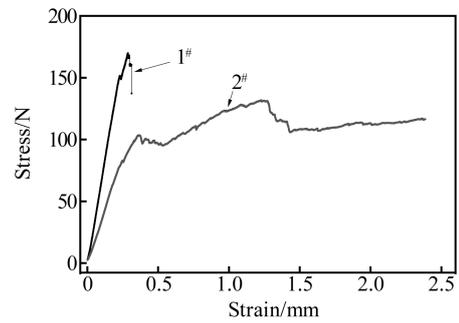


图6 样品应力-应变曲线

Fig.6 The stress- strain curves of the samples

### 3 结论

在甲烷基础上添加少量丙烯能够有效促进甲烷的裂解,更容易生成高分子量的成碳分子或自由基,前期更容易得到高织构热解碳。采用纳米压痕的方式测量纤维束边沿和内部的硬度,可知热解碳的结构对材料整体性能的影响和断裂方式。当纤维束内以ISO结构热解碳时,束内硬度和模量偏高,分别为3.96 GPa和32.0 GPa,断裂模式为脆性断裂;当纤维束内以RL结构热解碳为主时,束内的强度和模量偏低,分别为1.93 GPa和19.7 GPa,断裂模式为假塑性断裂。

## 参考文献:

- [1] 康永, 柴秀娟. 碳/碳复合材料的性能和应用进展[J]. 合成材料老化与应用, 2010, 39(3): 38—40.  
KANG Yong, CHAI Xiu-juan. The Research Progress on the Carbon/Carbon Composites' Properties and Applications[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2010, 39(3): 38—40.
- [2] 张慧茹. 碳/碳复合材料概述[J]. 合成纤维, 2011, 40(1): 1—7.  
ZHANG Hui-ru. Carbon/Carbon Composites—An Overview[J]. Synthetic Fiber in China, 2011, 40(1): 1—7.
- [3] 李翠云, 李辅安. 碳/碳复合材料的应用研究进展[J]. 化工新型材料, 2006, 34(3): 18—20.  
LI Cui-yun, LI Fu-an. Study on Application of Carbon/Carbon Composites[J]. New Chemical Materials, 2006, 34(3): 18—20.
- [4] 梁波, 易建政, 周志强, 等. 飞行器防热研究概况及其发展趋势[J]. 装备环境工程, 2008, 5(4): 41—44.  
LIANG Bo, YI Jian-zheng, ZHOU Zhi-qiang, et al. General Situation and Development Trend of Aircraft Thermal Protection Research[J]. Equipment Environmental Engineering, 2008, 5(4): 41—44.
- [5] CHOURY J J. Carbon/Carbon Materials for Nozzles of Solid Propellant Rocket Motors[J]. AIAA/SAE 12th Propulsion Conference, 1976: 26—29.
- [6] 张伟刚. 化学气相沉积: 从烃类气体到固体碳[M]. 北京: 科学出版社, 2007.  
ZHANG Wei-gang. Chemical Vapor Infiltration: From Hydrocarbon Gas to Solid Carbon[M]. Beijing: Science Press, 2007.
- [7] PIERSON H O, LIEBERMAN M L. The Chemical Vapor Deposition of Carbon on Carbon Fiber[J]. Carbon, 1975, 13(1): 159—166.
- [8] LI Ai-jun, ZHANG Shou-yang, REZNIK Boris, et al. Chemistry and Kinetics of Chemical Vapor Deposition of Pyrolytic Carbon from Ethanol[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2011, 33(2): 1843—1850.
- [9] 靳巧玲, 李国祿, 王海斗, 等. 纳米压痕技术在材料力学测试中的应用[J]. 表面技术, 2015, 44(12): 127—136.  
JIN Qiao-ling, LI Guo-lu, WANG Hai-dou, et al. Application of the Nanoindentation Technique in Material Mechanics Test[J]. Surface Technology, 2015, 44(12): 127—136.
- [10] 杨敏, 孙晋良, 任慕苏, 等. 热解炭的纳米硬度及弹性模量[J]. 上海大学学报(自然科学版), 2008, 14(5): 541—545.  
YANG Min, SUN Jin-liang, REN Mu-su. Nanohardness and Elastic Modulus of Pyrocarbon[J]. Journal of Shanghai University(Natural Science Edition), 2008, 14(5): 541—545.
- [11] 房金铭, 许正辉, 张中伟, 等. 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[J]. 宇航材料工艺, 2015, 45(5): 36—39.  
FANG Jin-ming, XU Zheng-hui, ZHANG Zhong-wei, et al. Multi-scale Relationship of Pores in Carbon Cloth Stitched Perform and Deposition of Pyrocarbon[J]. Aerospace Materials & Technology, 2015, 45(5): 36—39.
- [12] DEUTSCHMANN O, TISCHER S, CORREA C, et al. DETCHEM Software Package[M/OL] www. detchem.com, 2009.
- [13] OLIVER W C, PHARR G M. An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic Modulus Using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments[J]. Journal of Materials Research, 1992, 7(6): 1564—1583.
- [14] 廖英强, 刘勇琼. 应用纳米压痕技术测试沥青炭的力学性能[J]. 材料导报, 2012, 26(6): 85—88.  
LIAO Ying-qiang, LIU Yong-qiong. Testing on Mechanical Property of Pitch-derived Carbon Based on Nano-indentation Techniques[J]. Materials Review, 2012, 26(6): 85—88.
- [15] BECKER A, HÜTTINGER K J. Chemistry and Kinetics of Chemical Vapor Deposition of Pyrocarbon—V Influence of Reactor Volume/Deposition Surface Area Ratio[J]. Carbon, 1998, 36(3): 225—232.
- [16] ANTES J, HU Z, ZHANG W, et al. Chemistry and Kinetics of Chemical Vapour Deposition of Pyrocarbon: VII. Confirmation of the Influence of the Substrate Surface Area/Reactor Volume Ratio[J]. Carbon, 1999, 37(12): 2031—2039.